

Dielektrika in epitaktischen Volloxid-Varaktoren für Mikrowellen-Anwendungen

Tailoring the dielectric in epitaxial all-oxide varactors for microwave applications.

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation im Fachbereich Material- und Geowissenschaften von Lukas Zeinar

Tag der Einreichung: 07. Juli 2020

1. Gutachten Prof. Dr. Lambert Alff
2. Gutachten Dr.-Ing. Holger Maune

Darmstadt



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Dielektrika in epitaktischen Volloxid-Varaktoren für Mikrowellen-Anwendungen
Tailoring the dielectric in epitaxial all-oxide varactors for microwave applications

Dissertation von Lukas Zeinar

1. Prüfer: Prof. Dr. Lambert Alff
2. Prüfer: Dr.-Ing. Holger Maune

Tag der Einreichung: 07. Juli 2020

Tag der Verteidigung: 08. September 2020

Darmstadt – D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-140661 URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/14066>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,
E-Publishing-Service der TU Darmstadt
<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>
tuprints@ulb.tu-darmstadt.de

Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz: Namensnennung –
Keine kommerzielle Nutzung – Keine Bearbeitung 4.0 International
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

Erklärungen laut Promotionsordnung

§8 Abs. 1 lit. c PromO

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt.

§8 Abs. 1 lit. d PromO

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde.

§9 Abs. 1 PromO

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

§9 Abs. 2 PromO

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Darmstadt, 07. Juli 2020

Lukas Zeinar



Abstract

In this work, the dielectric layer of thin-film all-oxide $\text{SrMoO}_3/\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3/\text{Platinum}/\text{Gold}$ varactors was investigated. The epitaxial varactor heterostructures with up to 5 μm thick highly conducting oxide SrMoO_3 bottom electrode and functional tunable dielectric $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ were grown using pulsed laser deposition. These all-oxide varactors enable utilization of thin functional

$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ layers with a thickness below 100 nm and show high tunability at low lithium ion battery voltages of 3.7 V. The performance of the varactors critically depends on the functional dielectric layer. For this reason, the crystal structure, cation composition, and oxidation of epitaxial $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ layers were investigated, using electric properties such as tunability, permittivity and microwave losses of the varactors as feedback parameters for the dielectric $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ growth optimization. Epitaxial $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ films with increased oxygen content were obtained at low growth temperature of 470 $^\circ\text{C}$ by optimization of the laser energy density and the oxygen partial pressure. These varactors showed a high relative dielectric permittivity above 300 and tunability above 3. The effect of titanium stoichiometry of the $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ layers on the varactor performance was investigated. The achieved performance of the all-oxide varactors is superior to conventional varactors with platinum bottom electrode and polycrystalline $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$. This makes them suitable for applications in microwave devices.



Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Dünnschicht Volloxid-Varaktoren bestehend aus einer $\text{SrMoO}_3/\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3/\text{Platin}/\text{Gold}$ Heterostruktur untersucht. Die epitaktischen Varaktoren wurden auf dem hochleitfähigen Oxid SrMoO_3 mit einer Schichtdicke von bis zu $5\text{ }\mu\text{m}$ und der funktionalen dielektrischen Schicht $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ mit gepulster Laserablation gefertigt. Die epitaktische volloxid Bauweise ermöglicht die Nutzung funktionaler Schichten mit einer Dicke von weniger als 100 nm und zeigt hohe Steuerbarkeiten bei geringen Lithiumionen-Batterie Spannungen von $3,7\text{ V}$. Die elektrischen Eigenschaften der Varaktoren hängen von der funktionalen dielektrischen Schicht ab. Aus diesem Grund wurde die Kristallstruktur, die Kationenstöchiometrie und die Oxidation der epitaktischen $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ -Schichten untersucht. Die elektrischen Eigenschaften, Steuerbarkeit, Permittivität und die Mikrowellenverluste wurden als Bewertungsparameter für die Optimierung des Wachstums genutzt. Epitaktische $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ -Schichten mit erhöhtem Sauerstoffgehalt wurden bei Substrattemperaturen von $470\text{ }^\circ\text{C}$ durch Optimierung der Laserenergiedichte und des Sauerstoffpartialdrucks erreicht. Diese Varaktoren zeigten eine hohe relative dielektrische Permittivität von über 300 und eine hohe Steuerbarkeit von über 3. Der Effekt der Titanstöchiometrie auf die Performanz der $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ -Schichten wurde ebenfalls untersucht.

Die erreichte elektrische Performanz der Volloxid-Varaktoren übertrifft die Performanz von konventionellen Varaktoren mit Platin-Bodenelektroden und polykristalliner funktionaler Schicht, was sie zu einer Innovation für die Verwendung in Mobilfunkgeräten macht.



Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Motivation	1
2. Grundlagen.....	4
2.1. Kondensatoren.....	4
2.1.1. Dielektrika.....	4
2.1.2. Steuerbare Komponenten	7
2.2. Perowskite	12
2.2.1. Struktur und Eigenschaften	12
2.2.2. Strontiummolybdat	13
2.2.3. Barium-Strontium-Titanat.....	15
2.3. Elektrotechnische Charakterisierung	18
2.3.1. Impedanzanalysator	18
2.3.2. Vektor-Netzwerk-Analysator	19
2.4. Dünnschichtwachstum	19
2.4.1. Gepulste Laser Abscheidung	19
2.4.2. Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion (RHEED)	20
2.4.3. Dünnschicht-Wachstumsmodi.....	23
2.5. Kristallstrukturanalyse.....	25
2.5.1. Grundlagen zu Röntgenbeugung	25
2.5.2. Bestimmung der Gitterparameter und der Schichtdicke.....	26
3. Experimentelles und Methoden.....	30
3.1. Synthese von keramischen Targets	30
3.1.1. Festkörpersynthese.....	30
3.1.2. Sintern.....	31
3.1.3. Feldaktiviertes Sintern (FAST).....	33
3.2. Schichtwachstum mit gepulster Laserablation	34
3.2.1. SrTiO ₃ -Pufferschicht.....	35
3.2.2. SrMoO ₃ -Bodenelektrode	35
3.2.3. SrTiO ₃ /Ba _{0,5} Sr _{0,5} TiO ₃ -Sauerstoffdiffusionsbarriere	36
3.2.4. BST-Dielektrikum.....	36
3.3. Kristallstrukturanalyse von Dünnschichten mittels Röntgenbeugung	37
3.4. Photolithographie	39
4. Ergebnisse und Diskussion	41
4.1. Targetherstellung	41
4.1.1. Herstellung SrMoO ₄ -Targets	41
4.1.2. Herstellung Ba _x Sr _{1-x} TiO ₃ -Targets.....	44
4.1.3. Untersuchung der Sauerstoff-Stöchiometrie in BST-Targets	46

4.2.	Wachstum von Heterostrukturen	48
4.3.	Dickenabhängigkeit der funktionalen $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ -Schicht	54
4.4.	Einfluss der Laserenergie auf $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ Eigenschaften.....	61
4.5.	Einfluss des Sauerstoff-Hintergrunddrucks	67
4.6.	Einfluss der Titanstöchiometrie	80
4.6.1.	Untersuchung des Einflusses der Targetvorbehandlung mit Sauerstoff.....	80
5.	Zusammenfassung	90
6.	Ausblick	93
	Abbildungsverzeichnis	I
	Tabellenverzeichnis	V
	Literaturverzeichnis	VI
	Liste der Publikationen	XI
	Liste der Konferenzbeiträge.....	XII
	Liste der betreuten Abschlussarbeiten und Praktika	XIII
	Danksagung	XIV

1. Einleitung und Motivation

Das Zeitalter der Telekommunikation verlangt immer höhere Datenraten, Speicherdichten und Rechengeschwindigkeiten. Daraus ergibt sich das Moorsche Gesetz, da der Bedarf an höher entwickelten mobilen Datenübertragungstechnologien bei geringerer Leistungsaufnahme, kleinerer Baugröße und höherer Performanz stetig ansteigt. Diese Arbeit befasst sich mit der Entwicklung neuartiger steuerbarer Kondensatoren zur Verbesserung der mobilen Datenübertragung von Mobilfunkgeräten.

Mit dem experimentellen Nachweis elektromagnetischer Wellen im Jahre 1886 [1] durch Heinrich Hertz begann das Zeitalter der Telekommunikation und damit der drahtlosen Datenübertragung. Im Laufe dieser Entwicklung wurden erste Funkgeräte für Schiffe genutzt, die über das einfache Morsealphabet miteinander kommunizieren konnten. Die Entwicklung ging über zu ersten mobilen Telefonen, die in Automobilen den ganzen Kofferraum einnahmen. In der Mitte des 20. Jahrhunderts gab es in Deutschland erstmals die Möglichkeit, von einem mobilen Telefon aus einen Festnetzteilnehmer zu erreichen. Die ersten kommerziellen Mobilfunkgeräte waren groß, unhandlich und teuer. Im Mobilfunknetz der ersten Generation (1G) mussten die Verbindungen noch händisch hergestellt werden, weshalb die Anzahl der Mobilfunknutzer gering war. Mit der Einführung der Mobilfunktechnik der zweiten Generation, den 2G-Mobilfunknetzen, war es möglich, die Verbindungen zwischen Mobilfunknutzern automatisch herzustellen. Des Weiteren wurden die Frequenzen des neuen GSM-Netzes (englisch „Global System for Mobile Communication“) erstmals erweitert und es wurden Frequenzen bis 1900 MHz verwendet. Waren es Ende 1993 etwa 1 Millionen Mobilfunknutzer weltweit, erhöhte sich diese Zahl auf 400 Millionen innerhalb von etwa sieben Jahren [2].

Die große Mobilfunkrevolution begann in Deutschland mit der Versteigerung der Frequenzen für den Mobilfunk der dritten Generation. Die Frequenzen für das 3G-Netz wurden im Jahr 2000 versteigert, dieses Netz ist auch als UMTS, englische Abkürzung für „Universal Mobile Telecommunication System“, bekannt. Diese Revolution wurde beschleunigt, als Steve Jobs am 9. Januar 2007 in San Francisco das „iPhone Classic“ vorstellte.

Seit diesem Tag ist das Smartphone aus dem heutigen Alltag nicht mehr wegzudenken. Haben wir vor 20 Jahren unser Mobiltelefon nur zum Telefonieren oder zum Versenden von Kurznachrichten benutzt, ist das heutige Smartphone das Symbol der Entwicklung des 21. Jahrhunderts. Es wird genutzt zum Versenden von Nachrichten und E-Mails, zum Festhalten von Erinnerungen in Form von Bildern und Videos sowie dem Konsumieren von Musik und Filmen. All dies ist nur durch die Weiterentwicklung der mobilen Datenübertragungsprotokolle, der Sendestationen und den Endgeräten möglich.

Durch die Verwendung von immer höheren Frequenzen kommt es hardwareseitig immer wieder zu Herausforderungen für die Endgeräte, die diese Frequenzen bedienen müssen. So kam es mit dem am 24. Juni 2010 veröffentlichten iPhone 4 zum „Antennagate“-Debakel. Das Problem, vor welches Apple gestellt wurde, war, dass sich durch das Anfassen des Telefons die Impedanz der Antenne so stark änderte, dass die Mobilfunkverbindungen aufgrund von Signalschwäche abbrachen. Dieses Problem wurde schließlich mit einem zusätzlichen Bauteil gelöst, dem sogenannten Antennatuner. Dieser ist ein Anpassnetzwerk, das die Impedanz der Antenne nachregelt.

Dieser Antennatuner muss stetig weiterentwickelt werden, damit dessen Funktionalität über das aktuelle Netz der vierten Generation hinaus zum zukünftigen 5G-Netz gewährleistet wird. Die Herausforderung bei der Entwicklung dieses Antennatuners ist, dass er für eine Vielzahl an Frequenzen eine passende Kapazität liefern muss, um die Impedanz entsprechend anzupassen. Dieses Problem wurde bislang durch eine Schaltung aus einer Vielzahl an Kondensatoren mit unterschiedlichen statischen Kapazitäten oder mikromechanischen Systemen (MEMS) gelöst. Der Nachteil davon ist, dass die Vielzahl an Kondensatoren einen vergleichsweise hohen Platzbedarf in immer kleiner werdenden Endgeräten benötigen und die MEMS einen hohen Energieverbrauch aufweisen.

Die Überlegung steuerbare Kondensatoren, Varaktoren, zu verwenden, wurde bislang aufgrund von mangelnder Performanz nur in Einzelfällen verfolgt. Varaktoren sind Kondensatoren, an welchen zusätzlich zum elektromagnetischen Mikrowellenfeld ein Gleichstrom angelegt wird, um die Kapazität einzustellen. Varaktoren können auf Halbleiter- oder Platinbasis hergestellt werden, kommerzielle Platin-Varaktoren werden aus Platin und einem entsprechend steuerbaren Dielektrikum aufgebaut. Aufgrund von zu geringen Schichtdicken von Platin, dringen die elektromagnetischen Wellen zu tief in die Bauteile ein, und die Performanz wird vom verwendeten Substrat korrumpiert. Die Schichtdicken von Platin können aufgrund von Delaminierung nicht beliebig vergrößert werden. Außerdem kommt es bei der Abscheidung von Platin zum sogenannten Hillock-Effekt [3-5], wodurch sich Berge und Täler an der Oberfläche der Schicht ausbilden. Zusätzlich kann die funktionale Schicht auf Platin nur polykristallin aufgewachsen werden, was zu weiteren Verlusten durch Defektbildung an Korngrenzen führt. Damit Platin-Varaktoren dennoch funktional sind, muss das Dielektrikum dick gewachsen werden, wodurch die Steuerspannung erhöht wird. Die Steuerspannung von Platin-Varaktoren liegt im Bereich bis 100 V [6], was den Einsatz in batteriebetriebenen Geräten erschwert und Spannungswandler unumgänglich macht. In mobilen Endgeräten mit Lithium-Ionen-Batterie steht eine Batteriespannung von 3,7 V zur Verfügung. Die Wandlung auf bis zu 100 V benötigt Energie, was die Laufzeit beeinträchtigt und weshalb kommerzielle Varaktoren die Anforderungen an den Mobilfunkmarkt nicht erfüllen. Zusätzlich zum Nachteil des Energiebedarfs, zeigen die kommerziellen Platin-Varaktoren eine Arbeitsfrequenz von nur bis zu 2,7 GHz [7].

Anfang des 21. Jahrhunderts wurden erste Versuche unternommen, Varaktoren in quasi einkristallinen Heterostrukturen zu fertigen. Gevorgian *et al.* [8] nutzte dazu Strontium-Ruthenium-Oxid als Elektrodenmaterial und substituierte damit das Platin in Metall-Isolator-Metall-Varaktoren. Dieser Ansatz führte zu vergleichsweise guten Ergebnissen, jedoch blieb die Performanz hinter den Platin-Varaktoren zurück, da das verwendete Elektrodenmaterial mit ca. $200 \mu\Omega\text{cm}$ [9] einen zu hohen elektrischen Widerstand bei Raumtemperatur aufweist.

Mit der Entwicklung von Strontium-Molybdän-Oxid (SrMoO_3 , SMO) in perowskitischer Struktur von Radetnac *et al.* [10] wurde die Idee der Voll-Oxid-Varaktoren wieder aufgegriffen. SMO weist mit $20 \mu\Omega\text{cm}$ eine mit Platin vergleichbare elektrische Leitfähigkeit auf. Die Entwicklung neuartiger Voll-Oxid-Varaktoren auf SMO-Basis weist ein großes Potenzial für die Revolution der steuerbaren Kondensatoren auf. Aufgrund des geringen Unterschieds der Gitterparameter von SMO und des dielektrischen Materials Barium-Strontium-Titanats ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$, BST), können quasi einkristalline Heterostrukturen mit atomar genauen Grenzflächen hergestellt werden. Der signifikante Vorteil der Voll-Oxid-Varaktor-Technologie ist dabei die

perfekte Grenzfläche, wodurch die Schichtdicke des Dielektrikums beliebig dünn gewählt werden kann. Dünnere funktionale Schichten bedeuten gleiche elektrische Feldstärken bei geringerer angelegter Spannung.

Für den Einsatz in mobilen Endgeräten führen diese Vorteile zu längeren Akkulaufzeiten, die notwendige Steuerspannung kann so auf 3,7 V reduziert und auf etwaige Spannungswandler kann verzichtet werden. Durch die Einsparung der Spannungswandler wird nicht nur der die Belastung des Akkus reduziert, sondern auch kostbarer Platz auf Platinen der immer kleiner werdenden Mobilfunkgeräte frei. Das wichtigste Kriterium ist aber die Möglichkeit der optimalen Anpassung der Antenne durch die kontinuierliche Durchsteuerung der Varaktoren. Dadurch kann eine bessere Signalqualität erreicht werden. Außerdem kann das Mobilfunkgerät schnell auf sich ändernde Umgebungen reagieren, wodurch zum Beispiel Verbindungsabbrüche beim Bewegen durch Gebäude vermieden werden können.

Diese Doktorarbeit behandelt die Entwicklung und Optimierung hoch performanter Voll-Oxid-Varaktoren. Dafür wurde das funktionale Material $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ in Form von keramischen Targets mittels Feldaktiviertem-Sintern hergestellt. Dünne Schichten wurden anschließend mit gepulster Laser-Deposition gewachsen und optimiert.

Diese Doktorarbeit ist innerhalb eines industriell geprägten Förderprojektes in Kooperation mit zwei weiteren Doktoranden, Herrn Patrick Salg und Herrn Dominik Walk, entstanden. Die nötigen Aufgaben wurden in unterschiedliche Aufgabengebiete unterteilt, die Hochfrequenzmessungen der Bauteile wurden von Herrn Walk und die Untersuchungen der Grenzflächen wurden von Herrn Salg durchgeführt.

2. Grundlagen

2.1. Kondensatoren

Ein Kondensator ist ein passives elektrisches Bauteil, das elektrische Ladung speichern kann. Kondensatoren bestehen aus zwei Elektroden, die durch das sogenannte Dielektrikum voneinander getrennt sind. Es gibt Vakuum- oder Luft-Kondensatoren, Kunststoffkondensatoren, Elektrolytkondensatoren, Keramik Kondensatoren und viele weitere Arten. Die meisten Namen leiten sich von den verwendeten Trennschichten ab.

Der geometrische Aufbau eines solchen elektrischen Bauteils variiert stark, wobei der einfachste Kondensator der Plattenkondensator ist. Dieser Aufbau wird auch als MIM-Kondensator (Metall-Isolator-Metall-Kondensator) bezeichnet. Die wichtigste Kennzahl eines solchen Bauteils ist die Kapazität. Diese setzt sich zusammen aus der speicherbaren Ladung (q) bei einer bestimmten angelegten Spannung (V). Für den Fall, dass das Volumen zwischen den Platten vakuumiert ist, wird für die Berechnung der Kapazität der Quotient aus der Fläche (A) und dem Abstand der Platten (d) mit der Permittivität des Vakuums ϵ_0 multipliziert[11, 12]:

$$C = \frac{q}{V} = \epsilon_0 \cdot \frac{A}{d} \quad (1)$$

Wird der Bereich zwischen den Elektroden mit einem anderen Material gefüllt, beeinflusst die relative Permittivität (ϵ_r) dieses Materials die Kapazität des Kondensators. Die Kapazität berechnet sich dann zu:

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \frac{A}{d} \quad (2)$$

Die Frequenzabhängigkeit von Kondensatoren wird durch das Dielektrikum und die Bauart des Kondensators bestimmt. Mit steigender Frequenz nehmen die Verluste im Dielektrikum für gewöhnlich zu und die Kapazität nimmt ab. Bei der Bauart spielt eine parasitäre Induktivität, die in Reihe mit dem Widerstand der Elektroden und der Kapazität des Dielektrikums geschaltet ist, eine entscheidende Rolle.

2.1.1. Dielektrika

Dielektrische Materialien oder auch Isolatoren sind Materialien, die aufgrund von gebundenen äußeren Elektronen keinen elektrischen Strom leiten. Innerhalb der Dielektrika wird zwischen kovalenten und ionischen Verbindungen unterschieden. In kovalenten Materialien sind die Elektronen in starken chemischen Verbindungen gebunden. In ionischen Verbindungen sind die Bewegungen der Elektronen auf einen Bereich in der Nähe des Atomkerns eingeschränkt.

Der wichtigste Parameter bei der Beschreibung der physikalischen Eigenschaften von Dielektrika ist die relative Permittivität auch dielektrische Konstante genannt. Diese ist ein Maß für die Fähigkeit eines Materials, Ladung aufzunehmen und ist stark abhängig vom elektrischen Feld, der Temperatur und mechanischen Spannungen.

Durch Anlegen einer Spannung an ein Dielektrikum kommt es zur Ladungsaufnahme. Diese führt zu einer Polarisierung im Material.

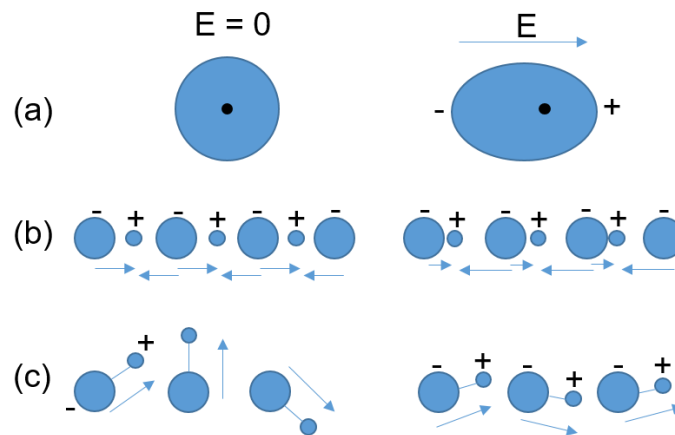


Abbildung 1: Der Effekt des elektrischen Feldes: (a) elektrische Polarisation, (b) ionische Polarisation, orientierungs Polarisation. Die Pfeile zeigen die Dipole an.

Die Polarisierbarkeit eines Materials ist materialspezifisch und kommt durch verschiedene Mechanismen zustande [11, 12]. Bei der elektrischen Polarisation wird die Elektronenwolke aus dem Gleichgewichtszustand heraus verschoben. Bei der ionischen Polarisation werden die unterschiedlich geladenen Ionen in einem elektrischen Feld gegeneinander verschoben, wodurch die Polarisation des Materials entsteht. Bei der Polarisation durch Orientierung richten sich Moleküle mit einem bestehenden Dipolmoment im elektrischen Feld aus und führen zur Polarisation. Abbildung 1 zeigt die verschiedenen Arten der Polarisation, links im Grundzustand und rechts mit angelegtem elektrischem Feld.

Die Gesamtpolarisation eines Materials setzt sich aus einzelnen Polarisations-Mechanismen zusammen:

$$P = P_e + P_i + P_o + \dots \quad (3)$$

Bei sehr geringen Frequenzen ist die Polarisierbarkeit eines Dielektrikums gleich der statischen Polarisation und setzt sich aus allen Polarisations-Mechanismen zusammen. Die einzelnen Polarisations-Mechanismen sind jedoch stark frequenzabhängig, und mit steigender Frequenz können bestimmte Mechanismen nicht mehr dem elektrischen Feld folgen. Die Frequenzabhängigkeit der Polarisation ist in Abbildung 2 dargestellt. Die Ausrichtung der Dipole in einem dielektrischen Material trägt zu Polarisation bei, bis zu einer Frequenz von einem Gigahertz. Bei höheren Frequenzen können nur elektronische und ionische Beiträge zu Polarisation beitragen. Für Frequenzen ab 100 THz sind nur noch die Bewegungen der Elektronenwolken in der Lage, dem elektrischen Feld zu folgen. Erst ab einem Exahertz können auch die Elektronenwolken nicht mehr der Frequenz folgen und die sogenannte optische Polarisation oder optische Permittivität ϵ_∞ ist erreicht.

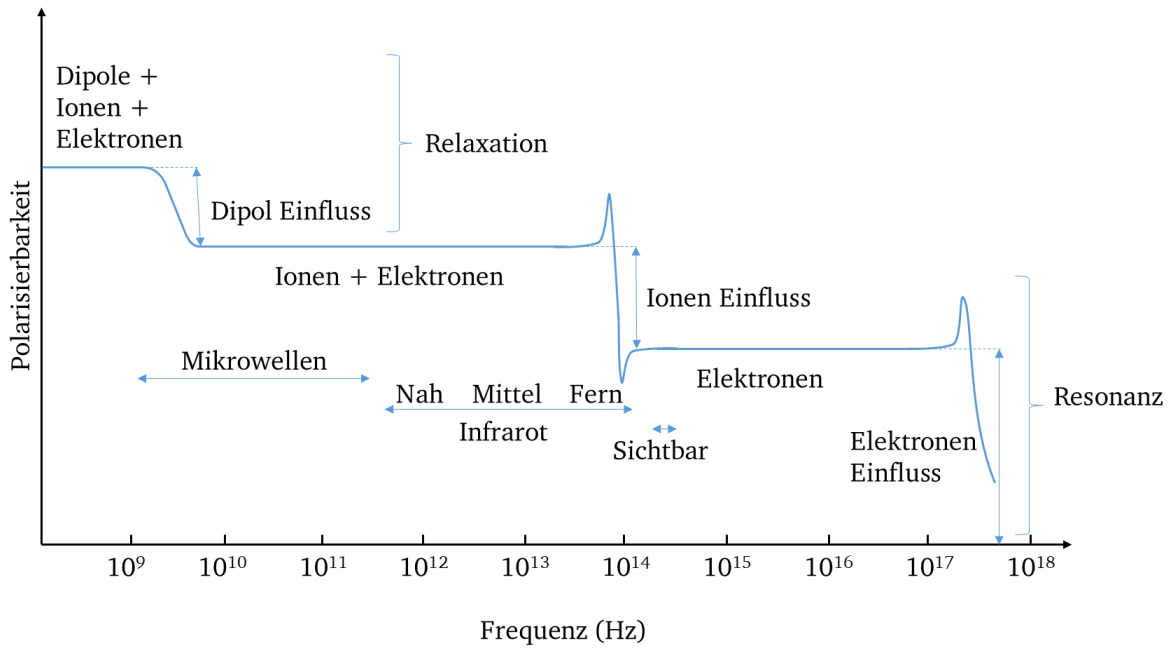


Abbildung 2: Der Beitrag der verschiedenen Polarisierungsmechanismen zur Gesamtpolarisation in Abhängigkeit der Frequenz.

Die bisherige Beschreibung des Polarisationsverhaltens bezieht sich auf perfekte Einkristalle, ohne Defekte oder andere äußere Einwirkungen. Bei der Betrachtung idealer und realer Kristalle oder auch dünner Schichten spielen auch andere Faktoren eine Rolle: die dielektrischen Verluste. Diese Verluste, können durch viele verschiedene Faktoren begünstigt werden. Die Einflüsse auf die Permittivität werden in intrinsische und extrinsische Faktoren aufgeteilt, wobei die gesamten Verluste, der sogenannte „loss tangent“, die Summe der intrinsischen und extrinsischen Verluste darstellt:

$$\tan \delta = \sum_i \delta_i \quad (4)$$

Die intrinsischen Verluste in ferroelektrischen Materialien sind primär die Wechselwirkungen des elektrischen Wechselfeldes mit thermischen Phononen. Als thermische Phononen werden die Gitterschwingungen bezeichnet, die durch die Temperatur in einem kristallinen Festkörper hervorgerufen werden. Die Absorption von elektromagnetischer Energie durch freie Ladungsträger kann vernachlässigt werden, da in ferroelektrischen Materialien die Dichte an freien Elektronen sowie deren Mobilität sehr gering ist. Die intrinsischen Mikrowellen-Verlust-Mechanismen treten typischerweise nur bei nicht zentrosymmetrischen Kristallen auf. Wird jedoch zusätzlich zum Mikrowellen-Wechselfeld ein Gleichstromfeld angelegt, kann dieses zu einer ionischen Verschiebung führen, wodurch die Symmetrie des Kristalls gebrochen wird. Dies führt zu einer Polarisation des Kristalls, was zu Quasi-Debye und akustischen Verlusten führt [12-14].

Die Verluste durch die Transformation von elektromagnetischen Mikrowellen zu akustischen Schwingungen sind mit dem umgekehrten piezoelektrischen Effekt und der Elektrostriktion verbunden. Dadurch induziert das elektromagnetische Feld akustische Wellen mit der gleichen Frequenz im Kristall. Diese akustischen Wellen können an Elektroden oder Grenzflächen

reflektiert werden und führen durch Überlagerung zu signifikanten Maxima im Verlauf der Verlustkurve.

Wenn die Anzahl der Defekte in einem ferroelektrischen Kristall zunimmt, beginnen die extrinsischen Verlustmechanismen, die Gesamtverluste zu bestimmen. Die extrinsischen Verluste werden primär durch Defekte im Kristall hervorgerufen. Diese können durch eine Reduzierung der Defektdichte im Kristall verringert werden.

Die prominenten Defekte in Bezug auf die Verluste sind geladene Defekte: Punktdefekte und Leerstellen. Diese geladenen Defekte rufen ein lokales statisches elektrisches Feld hervor, das zu Verzerrungen des Kristalls führt. Auch neutrale Defekte können zu Verzerrungen der Kristallsymmetrie führen. Diese Verzerrungen und Symmetriebrüche führen wiederum zu Dipolen und einer statischen Polarisierung des Kristalls.

Sauerstoffleerstellen sind die häufigsten positiv geladenen Defekte und stellen die größte Herausforderung bei der Herstellung von ferroelektrischen Materialien dar [15].

2.1.2. Steuerbare Komponenten

Für die mobile Kommunikation wird ein breites Spektrum an Frequenzen genutzt, um Daten drahtlos zu übertragen. Daher müssen mobile Kommunikationsgeräte dieses breite Frequenzspektrum abdecken können, damit eine verlustfreie und effiziente Datenübertragung möglich ist. In Mobilfunkgeräten wird zur vollständigen Ausnutzung aller Frequenzen ein Antennentuner verbaut. Dieser besteht aus Induktivitäten und Kapazitäten. Damit die Datenübertragung mit hohen Datenübertragungsgeschwindigkeiten und geringen Verlusten gewährleistet werden kann, muss der Antennentuner eine Vielzahl an unterschiedlichen Kapazitäten aufweisen, um jedes Frequenzband bestmöglich auszunutzen.

Für die Realisierung von Antennentunern gibt es verschiedene Möglichkeiten: Zum einen können statische Kondensatoren in Form von Filterbänken verbaut werden, oder steuerbare Komponenten können verwendet werden. Eine steuerbare Komponente ist charakterisiert durch die Veränderung der Kapazität durch das Anlegen einer zusätzlichen Steuerspannung. Diese steuerbaren Komponenten können durch drei unterschiedliche Technologien realisiert werden: Halbleiter-Varaktordioden, Mikro-Mechanische-Systeme (MEMS) und ferroelektrische Varaktoren [16].

Die meisten Untersuchungen wurden an ferroelektrischen Varaktoren, bei denen die Bodenelektrode aus dem Edelmetall Platin besteht [16-25], und Varaktor-Halbleiterdioden durchgeführt. Ein weiteres Forschungsgebiet beschäftigte sich mit Oxid-Varaktoren, bei diesen wird die Bodenelektrode aus einem leitfähigen Oxid gefertigt. Der Ansatz der Oxid-Varaktoren auf SrRuO_3 -Basis wurde jedoch aufgrund der schlechten elektrischen Leitfähigkeit von SrRuO_3 ($200 \mu\Omega\text{cm}$ [9]) und dem Mangel an alternativen Elektrodenmaterialien nicht weiter verfolgt [17]. Der Ansatz von Voll-Oxid-Varaktoren mit epitaktischen Heterostrukturen wurde durch die Integration des Oxids mit der höchsten elektrischen Leitfähigkeit SrMoO_3 ($20 \mu\Omega\text{cm}$ [10]) wieder aufgenommen. Die in dieser Arbeit als Voll-Oxid-Varaktor bezeichnete epitaktische Heterostruktur setzt sich zusammen aus $\text{SrMoO}_3/\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3/\text{Pt}/\text{Au}$ und hat aufgrund der niedrigeren Materialkosten, der epitaktischen Relation und den damit verbundenen atomar genauen Grenzflächen Vorteile gegenüber den anderen Technologien.

Varaktoren werden anhand der elektrischen Performanz charakterisiert. Diese setzt sich aus den Kennwerten der Steuerbarkeit oder auch Abstimmbarkeit (τ) und dem Inversen der Verluste, den Mikrowellenverlusten (Q -Wert, Q), zusammen.

Die Abstimmbarkeit τ beschreibt die Änderung der Kapazität durch Einwirken eines äußeren elektrischen Feldes. Dabei muss zwischen Material-Steuerbarkeit (τ) und Bauelement-Steuerbarkeit (τ_{device}) unterschieden werden. Die Berechnung von $\tau(E)$ als Material-Parameter ergibt sich (Gleichung (5)), mit $\varepsilon(0)$, der Permittivität ohne äußeres elektrisches Feld und $\varepsilon(E)$, der Permittivität bei angelegtem äußeren Feld zu:

$$\tau(E) = \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(E)}{\varepsilon(0)} \quad (5)$$

Bei der Berechnung der Bauteil-Steuerbarkeit wird anstelle der Permittivität die gemessene Kapazität verwendet, wobei $C(0)$ der Kapazität ohne angelegte Spannung und $C(E)$ der Kapazität bei angelegter Spannung entspricht:

$$\tau_{device}(E) = \frac{C(0) - C(E)}{C(0)} \quad (6)$$

Der Wert für die Steuerbarkeit τ wird in Prozent angegeben. Der Verlauf der Permittivität und der Steuerbarkeit eines Voll-Oxid-Varaktors ist in Abbildung 3 dargestellt.

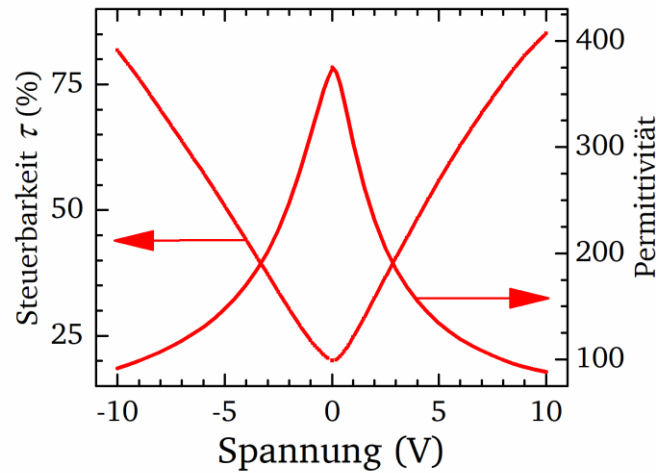


Abbildung 3: Permittivität und abgeleitete Steuerbarkeit eines Voll-Oxid-Varaktors mit einer funktionalen Schichtdicke von 100 nm [26] bei einer Frequenz von 1 GHz.

Die andere vergleichbare Größe sind die Verluste, diese sind ein Wert für die Qualität des Dielektrikums. Die Mikrowellenverluste $Q(E)$ berechnen sich aus dem Inversen der Verluste $\tan \delta(E)$:

$$\tan \delta(E) = \frac{\varepsilon''(E)}{\varepsilon'(E)} = \frac{\text{Im}(\varepsilon(E))}{\text{Re}(\varepsilon(E))} \quad (7)$$

Mit dem Realteil ($\text{Re}(\varepsilon(E))$) und Imaginärteil ($\text{Im}(\varepsilon(E))$) der komplexen Permittivität. Der Wert für die Mikrowellenverluste des ferroelektrischen Materials $Q(E)$ definiert sich aus dem Inversen der Verluste:

$$Q(E) = \frac{1}{\tan \delta(E)} \quad (8)$$

Die Mikrowellenverluste $Q(E)$ beziehen sich jedoch nur auf das Dielektrikum. Die Bauteil-Mikrowellenverluste $Q_{\text{Device}}(E)$, die experimentell durch die Messung der komplexen Impedanz bestimmt wird, beinhaltet die Elektroden, das Substrat und weitere Einflüsse. Werden die Einflüsse der Elektroden mitberücksichtigt, ergibt sich $\tan \delta(E)$ aus [8]:

$$\tan \delta(E) = \omega R_{\text{ser}} C = 2\pi f R_{\text{ser}} C \quad (9)$$

wobei ω die Kreisfrequenz, C die Kapazität bei angelegtem elektrischem Gleichstromfeld mit einer bestimmten Spannung und R_{ser} die in Reihe geschalteten Widerstände der Elektroden sind.

Die Mikrowellenverluste werden im Frequenzbereich bis ca. 500 MHz vom Dielektrikum dominiert, bei höheren Frequenzen überwiegen die Verluste in den Elektroden [8]. Abbildung 4 (links) zeigt dieses Verhalten, bei Frequenzen unterhalb von 500 MHz können die Einflüsse der seriellen Widerstände R_s und der Induktivität L vernachlässigt werden und die Impedanz kann als eine parallele Schaltung aus Kapazität C_p und dielektrischer Verluste R_p beschrieben werden:

$$Q(E) = \omega R_p C \quad (10)$$

Für höhere Frequenzen können die in Serie geschalteten Widerstände sowie die Induktivität nicht vernachlässigt werden, wodurch sich die Mikrowellenverluste nach Gleichung (8) und (9) berechnen.

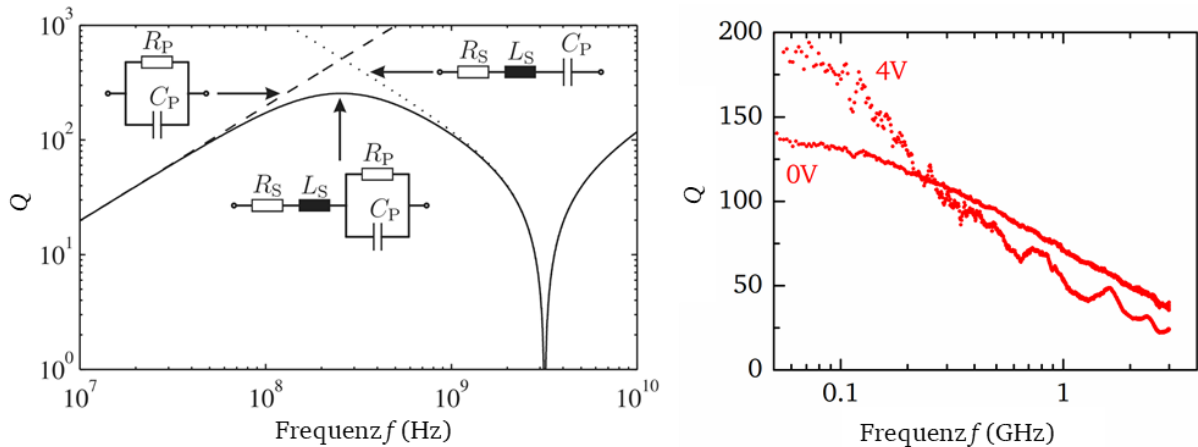


Abbildung 4: Mikrowellenverluste (Q) eines 10-pF-Kondensators über der Frequenz (links) [27]. Mikrowellenverluste über der Frequenz eines Voll-Oxid-Varaktors mit und ohne angelegtes elektrisches Feld (rechts).

Zum besseren Vergleich dieser Werte von verschiedenen Varaktoren, gibt es eine Leistungszahl, die die Verluste und die Steuerbarkeit frequenzabhängig darstellt. Diese Leistungszahl, der sogenannte CQF-Wert (englisch „commutational quality factor“) [12] gibt einen Zahlenwert an, an dem die Qualität eines Varaktors über der Frequenz bemessen wird. Der CQF-Wert berechnet

sich aus der Steuerbarkeit τ und den Verlusten $\tan \delta$ im spannungslosen Zustand und bei angelegter Spannung:

$$CQF(E, f) = \frac{(\tau(E) - 1)^2}{\tau(E) \cdot \tan \delta(0, f) \cdot \tan \delta(E, f)} = Q(E, f) \cdot Q(0, f) \cdot \frac{(n(E) - 1)^2}{n(E)} \quad (11)$$

Für die Anwendung von Varaktoren in Mobilfunkgeräten, speziell für die Verwendung im Mobilfunknetz der fünften Generation, sollten Varaktoren einen Mikrowellenverlustwert von mehr als 100 und eine relative Steuerbarkeit von mehr als 50 % aufweisen. Zusätzlich sollte die Leistungszahl CQF über 000 Punkten liegen [8, 17, 28].

Für die geometrische Realisierung von Dünnschicht-Varaktoren gibt es zwei unterschiedliche Designs. Die planaren Interdigitalkondensatoren (IDC) und die Plattenkondensatoren im Metall-Isolator-Metall (MIM) Aufbau.

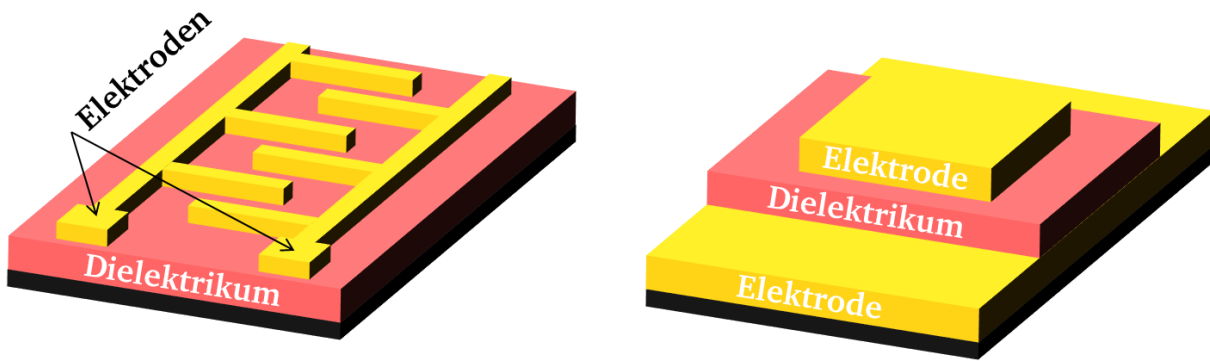


Abbildung 5: Die zwei unterschiedlichen Geometrien für Dünnschichtvaraktoren, links der Interdigitalkondensator und rechts der Metall-Isolator-Metall-Kondensator.

Die in Abbildung 5 dargestellten Varaktorgeometrien weisen bei gleichen Materialien deutlich unterschiedliche Kennwerte auf. Beim Interdigitalkondensator werden höhere Steuerspannungen benötigt, da die Abstände zwischen den Elektroden größer sind, im Vergleich zu den MIM-Varaktoren. Das elektrische Feld wird zwischen den Elektrodenfingern parallel zum Substrat aufgebracht. Der Vorteil ist, dass die Elektroden einen relativ geringen Einfluss auf die Verluste haben und die Herstellung durch einfache Photolithographie-Prozesse möglich ist.

Beim MIM-Varaktor auf der anderen Seite werden nur geringe Steuerspannungen benötigt, da das elektrische Feld durch das Dielektrikum senkrecht zum Substrat aufgebracht wird. Dadurch kommt es zu größeren Kapazitäten, jedoch ist der Einfluss der Elektroden auf die Verluste bei dieser Geometrie größer [13].

Das Konzept des bereits erwähnten Voll-Oxid-Varaktors ist das Ersetzen der Bodenelektrode, die normalerweise ein hochleitfähiges Metall wie Platin ist, durch ein leitfähiges Oxid. Die Heterostruktur eines Voll-Oxid-Varaktors beginnt mit der Bodenelektrode aus dem hochleitfähigen SrMoO_3 , gefolgt von der funktionalen dielektrischen Schicht $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$. Die Topelektroden werden mittels Sputtern aus Platin und Gold aufgebracht und durch einen Photolithographie-Lift-Off-Prozess strukturiert.

Die Varaktorstruktur kann als Widerstands-Induktivitäts-Kapazitäts-Modell (RLC-Modell) beschrieben werden. Dieses Modell besteht aus einer Kapazität, die sich im Voll-Oxid-Varaktor aus der Permittivität der BST-Schicht ergibt; sie ist in Reihe geschaltet mit einer Induktivität und einem Widerstand der Bodenelektrode. Aufgrund der Eindringtiefe des elektrischen Feldes ist dieses Modell nur valide, wenn das Dielektrikum oder die Bodenelektrode dicker sind als die Eindringtiefe des elektrischen Feldes. Für die Varaktoren dieser Arbeit wurde dieses RLC-Modell von Dominik Walk *et al.* erweitert, damit es auch für dünne Schichten valide ist[29, 30].

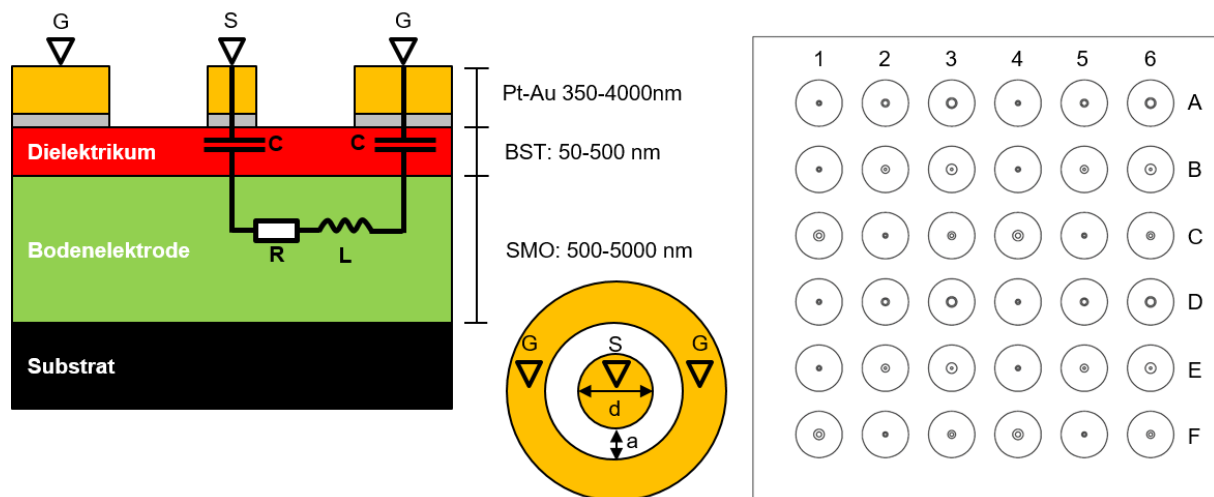


Abbildung 6: Schematischer Querschnitt eines Voll-Oxid-Varaktors (links). Die Schichtdicken der einzelnen Schichten wurden im Verlauf dieser Arbeit variiert. Die Form der Topelektrode ist in der Mitte dargestellt, dabei sind die ausschlaggebenden Größen der Durchmesser d des inneren Pads und der Abstand zwischen innerer und äußerer Elektrode a . Eine schematische Struktur der Photolithographiemaske ist rechts dargestellt, auf einer Probe mit einer Größe von $5 \times 5 \text{ mm}^2$ wurden 36 verschiedene Bauteile realisiert.

Tabelle 1: Abmessungen der verschiedenen Padgrößen und zugehörigen Abständen zwischen innerer und äußerer Elektrode.

	1,4	2,5	3,6
A, D	$d = 20 \mu\text{m}$ $a = 10 \mu\text{m}$	$d = 40 \mu\text{m}$ $a = 10 \mu\text{m}$	$d = 60 \mu\text{m}$ $a = 10 \mu\text{m}$
B, E	$d = 20 \mu\text{m}$ $a = 10 \mu\text{m}$	$d = 20 \mu\text{m}$ $a = 20 \mu\text{m}$	$d = 20 \mu\text{m}$ $a = 30 \mu\text{m}$
C, F	$d = 40 \mu\text{m}$ $a = 20 \mu\text{m}$	$d = 20 \mu\text{m}$ $a = 10 \mu\text{m}$	$d = 30 \mu\text{m}$ $a = 15 \mu\text{m}$

2.2. Perowskite

Die Materialgruppe der oxidischen Keramiken ist mit einer Vielzahl an Kristallstrukturen, wie zum Beispiel der Zinkblende, Rutil, Korund, Spinell und Perowskit, weit gefächert. Dabei weisen die verschiedenen Strukturen verschiedene Eigenschaften auf. Unter den keramischen Kristallstrukturen sind die Eigenschaften der Perowskitstruktur am vielseitigsten. Vor allem in Energiesystemen werden perowskitische Materialien als funktionale Komponenten verwendet. Die Forschung und technische Verwendung von Perowskiten erstreckt sich dabei von Photovoltaik [31, 32] über Brennstoffzellen [33, 34] bis hin zu einer Varietät an Mikroelektronik-Anwendungen [17, 35-37].

2.2.1. Struktur und Eigenschaften

„Perowskit“ ist der Name für die von dem Mineralogen Gustav Rose 1839 beschriebene Struktur von Calciumtitanat (CaTiO_3) [38]. Heutzutage sind unzählig viele Verbindungen und Kristallstrukturen bekannt, die von der perowskitischen Kristallstruktur abgeleitet werden können. Der ideale Perowskit mit der Strukturformel ABX_3 setzt sich aus zwei Kationen A und B sowie drei Anionen X zusammen. Der einfache kubische Perowskit wird von Strontiumtitanat (SrTiO_3) abgeleitet und weist eine kubische Einheitszelle mit der Raumgruppe $Pm3m$ auf. Dabei bilden die Strontiumkationen die Ecken der Einheitszelle, während das Titankation die Mitte dieser besetzt. Die Sauerstoffanionen umgeben das Titankation oktaedrisch (Abbildung 7).

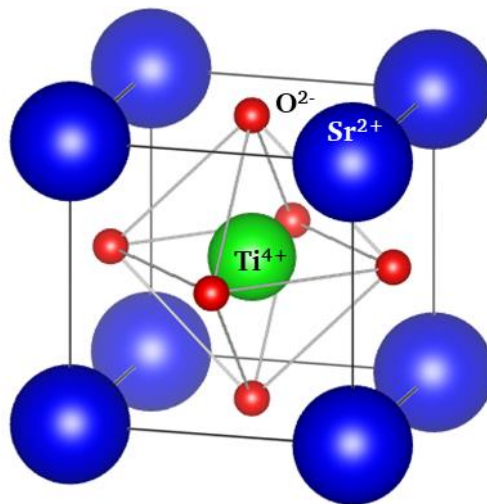


Abbildung 7: Kristallstruktur des kubischen Perowskits SrTiO_3 .

Die Kristallstruktur des Perowskits kann von der kubischen Struktur abweichen und ist mit dem Goldschmidtfaktor beschrieben. Dabei berücksichtigt der Goldschmidtfaktor die Ionenradien der A - und B -Kationen sowie der Anionen. Die Goldschmidtsche Regel besagt, dass die Differenz aus der Summe der Ionenradien des einen Kation (r_A) mit dem Atomradius des Anions (r_O) und der Summe der Ionenradien des zweiten Kations (r_B) mit dem Atomradius des Anions (r_O) multipliziert mit der Wurzel aus zwei einen Toleranzfaktor (t) zwischen 0,8 und 1,1 annehmen muss, sodass eine Perowskitstruktur gebildet werden kann [39, 40]:

$$t = \frac{r_A r_O}{\sqrt{2} \cdot (r_B + r_O)} \quad (12)$$

Für Toleranzfaktoren zwischen 0,95 und 1,04 weisen Perowskite meist eine kubische Struktur auf. Für Toleranzfaktoren kleiner als 0,95 verkippt der Anionoktaeder, um die Einheitszelle besser auszufüllen. Dies führt zu einer Verzerrung der kubischen Einheitszelle hin zu einer orthorombischen Struktur [41, 42].

2.2.2. Strontiummolybdat

Die Idee von volloxidischen elektrischen Bauteilen lässt sich zurückverfolgen bis hin zur Entdeckung von elektrisch leitenden Oxiden – speziell mit der Entwicklung der Toleranzfaktoren durch Goldschmidt Mitte des 20. Jahrhunderts. Dabei liegt der Kompatibilität verschiedener perowskitischer Materialien die mathematische Formel bestehend aus den Ionenradien zugrunde. Mit der Berechnung der strukturellen und kristallinen Kompatibilität von Perowskiten war die Grundlage von volloxidischen funktionalen Multischichtsystemen geschaffen. Diese Idee wurde an Kondensatoren und steuerbaren Kondensatoren (Varaktoren) verfolgt. Die Forschung an diesen Systemen wurde jedoch aufgrund des Mangels an perowskitischen Materialien mit geringen elektrischen Widerständen eingestellt. Die letzten teilerfolgreichen Versuche wurden im Jahre 2006 von Khamchane *et al.* [8] durchgeführt, die Voll-Oxid-Varaktoren,

mit $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ als Dielektrikum, untersuchten. Als leitfähiges Material mit passendem Toleranzfaktor und daher passenden Gitterkonstanten verwendete er SrRuO_3 . Aufgrund der schlechten elektrischen Leitfähigkeit des Elektrodenmaterials blieb die Performanz der Bauteile hinter denen auf polykristallinem Platin produzierten Varaktoren zurück. Andere leitfähige Perowskite, wie Strontium-Vanadium-Oxid oder Lanthan-Nickel-Oxid, weisen eine zu kleine Gitterkonstante auf, wodurch die Spannung des Gitters zu groß wird und die dielektrische Schicht nicht mehr epitaktisch aufwächst. Das gleiche Problem tritt für Strontium-Niob-Oxid auf, das einen geringen elektrischen Widerstand, aber eine zu große Gitterkonstante aufweist. Die bekanntesten Metalle für Elektroden, Platin und Gold, haben die Nachteile des Preises, und das Schichtwachstum gestaltet sich durch den Hillock-Effekt im Falle von Platin als problematisch [3, 43]. Dadurch kann Platin nicht atomar flach abgeschieden werden.

Strontium-Molybdän-Oxid (SrMoO_3 , SMO), das im Einkristall einen spezifischen Widerstand von nur $5,1 \mu\Omega\text{cm}$ [44] und eine Gitterkonstante von $3,974 \text{ \AA}$ [45] zu seinen Eigenschaften zählt, wurde zwar 1972 röntgenkristallographisch publiziert, die herausragenden elektrischen Eigenschaften des Einkristalls jedoch erst etwa 30 Jahre später. Epitaktische Schichten von Strontium-Molybdän-Oxid wurden schon früher gewachsen, aber erst 2010 zeigte A. Radetinac *et al.* einen spezifischen Widerstand von $29 \mu\Omega\text{cm}$ [46] bei Raumtemperatur.

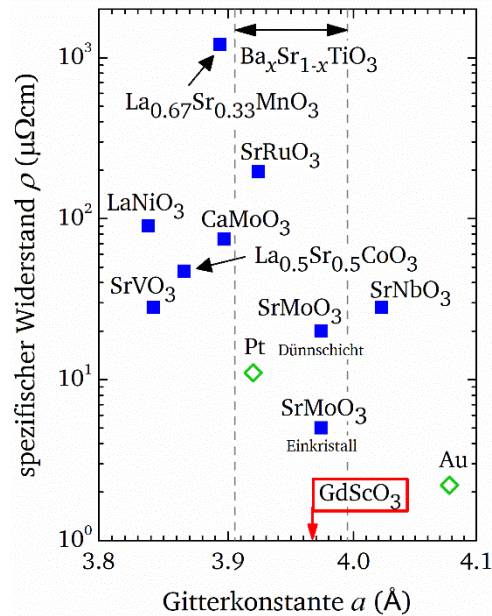


Abbildung 8: Spezifischer Widerstand über der Gitterkonstante für leitfähige Oxide und Metalle und Gitterkompatibilität zu GdScO_3 und $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$.

Molybdän kann in Verbindung mit Strontium und Sauerstoff zwei unterschiedliche Oxidationszustände annehmen, IV+ und VI+. Im Falle der höheren Oxidation liegt die Verbindung SrMoO_4 in der Scheelit-Struktur vor. Diese Struktur ist tetragonal mit den Gitterkonstanten $a = 5,397 \text{ \AA}$ und $c = 12,029 \text{ \AA}$, die Raumgruppe ist $I41/a$ [47]. Diese Verbindung ist elektrisch isolierend, aber an Sauerstoff stabil.

Reduziert man SrMoO_4 um ein Sauerstoffion, nimmt das Molybdän die Oxidationszahl IV+ an, SrMoO_3 (SMO) kristallisiert in perowskitischer Struktur und ist an Sauerstoff-atmosphäre metastabil.

Aufgrund des geringen spezifischen elektrischen Widerstandes und einer günstigen Gitterkonstante, lässt sich SrMoO_3 mit Barium-Strontium-Titanat (BST) zu einem elektrischen Bauteil verbinden. Die Herausforderung hierbei besteht darin, die reduzierte Phase von SMO zu erreichen; dafür wird ein Sauerstoffpartialdruck (P) von 10^{-20} Torr bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ [48] benötigt. Dies erschwert nicht nur die Synthese, sondern auch die Kompatibilität zu anderen funktionalen Oxiden, die häufig hohe Sauerstoffpartialdrücke benötigen, um defektfrei hergestellt werden zu können. Für die nötige Kompatibilität können Sauerstoffdiffusionsbarrieren an den Grenzflächen verwendet werden, um die Oxidation von SrMoO_3 zu verhindern.

Für die Herstellung von SrMoO_3 -Dünnschichten mittels PLD wird ein SrMoO_4 -Target verwendet. Die Reduktion wird durch die Atmosphäre während der Abscheidung erreicht. Dafür können zum Beispiel Argon oder 2,5 % Wasserstoff-Argon verwendet werden. Dies wurde in einer vorhergehenden Doktorarbeit von A. Radetnac [49] behandelt und veröffentlicht.

2.2.3. Barium-Strontium-Titanat

$\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$, kurz BST, ist ein Mischkristall der Perowskite Strontiumtitanat (STO) und Bariumtitanat (BTO). BST kristallisiert in kubisch-perowskitischer Struktur und ändert diese abhängig von der Temperatur und der Stöchiometrie zu tetragonale bzw. orthorombische Kristallstruktur [50]. Bei Raumtemperatur liegt Bariumtitanat in tetragonaler Struktur vor, dabei sind die a - und b -Gitterparameter $3,994 \text{ \AA}$ und der c -Gitterparameter $4,038 \text{ \AA}$. Die Winkel zwischen den Ionen sind $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Damit spannt BTO die Raumgruppe $P4mm$ auf [51]. Strontiumtitanat hingegen liegt im kubischen Kristall mit der Raumgruppe $Pm3m$, mit $a = b = c = 3,905 \text{ \AA}$ und $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [52].

Die Gitterparameter des Mischkristalls $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ können die Werte zwischen BTO und STO, abhängig von der stöchiometrischen Zusammensetzung, annehmen. Ausschlaggebend dafür sind die unterschiedlichen Ionenradien von Sr^{2+} und Ba^{2+} (Abbildung 8). Dabei bilden die Kationen Barium und Strontium die kubische Einheitszelle, in deren Mitte sich das Titanion befindet. Dieses ist von einem Sauerstoffoktaeder umgeben.

BST ist ein elektrischer Isolator und gehört zur Gruppe der Ferroelektrika. Ferroelektrische Materialien zeigen eine vom elektrischen Feld abhängige Permittivität. Das bedeutet, dass die Permittivität sich mit Anlegen eines externen elektrischen Gleichstrom-feldes ändert.

Abhängig von der Temperatur weist BST einen ferroelektrischen – paraelektrischen Übergang auf, diese Temperatur wird als Curie-Temperatur (T_C) (Abbildung 10 oben) bezeichnet und ist abhängig von der stöchiometrischen Zusammensetzung. Durch die Variation der Kationenverhältnisse kann die Curie-Temperatur von -243°C [53] bis hin zu 134°C [54] variiert werden. Die maximale Permittivität des Mischkristalls $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ zeigt eine Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung. Abbildung 9 zeigt diese Abhängigkeit für BST-Festkörperkeramiken.

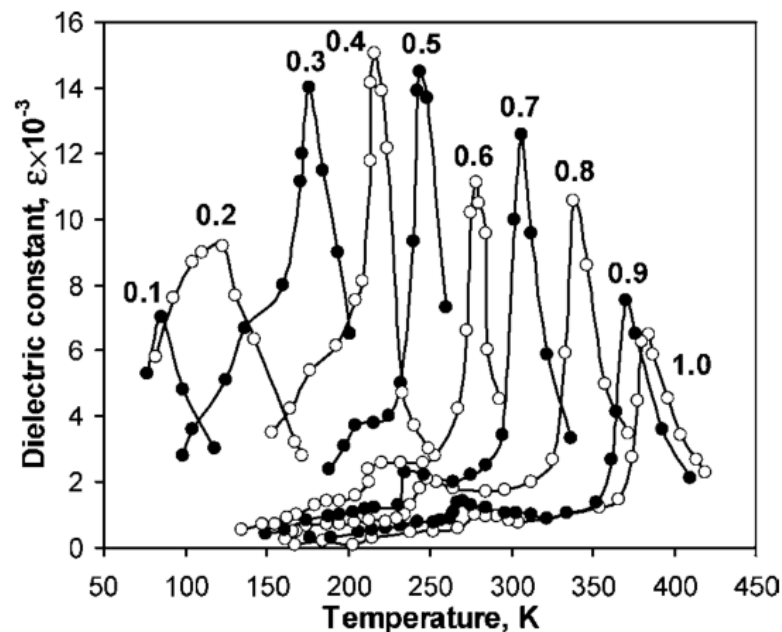


Abbildung 9: Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Konstante von $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ -Keramiken für verschiedene kationstöchiometrische Zusammensetzungen x [13].

Für Applikationen ist die Wahl der stöchiometrischen Zusammensetzung ein entscheidender Parameter, je nach Bauteil und Temperatureinsatzort muss entschieden werden, ob paraelektrisches oder ferroelektrisches BST eingesetzt werden soll. Für den Einsatz von Ferroelektrika, zum Beispiel in Speichermedien, ist die Hysterese der Polarisierung die notwendige Eigenschaft. Im ferroelektrischen Zustand kommt es zu einer spontanen Polarisierung bzw. zu einer remanenten Polarisierung nach Anlegen eines Feldes. In der Einheitszelle hat das Titanion zwei energetische Minima, im Diagramm der freien Energie über dem Abstand der Atome (Abbildung 10). Dementsprechend ist das Titanion immer aus der Ursprungsposition heraus verschoben, und es liegt eine spontane Polarisierung vor. Dieser Effekt ist das grundlegende Prinzip in nicht flüchtigen Speichermedien. Oberhalb der Curie-Temperatur, im paraelektrischen Zustand, kommt es zu keiner Hysterese, was wichtig für Kondensatoren und Varaktoren ist. In der paraelektrischen Phase befindet sich das Titanion in der Mitte der Einheitszelle und kann durch ein elektrisches Gleichstromfeld aus seiner Ruheposition heraus bewegt werden. Bei Abschaltung des externen Feldes begibt sich das Ti^{4+} -Ion wieder in seine Ursprungsposition zurück.

Obwohl Festkörper-BST und eben dieses als dünne Schichten die gleiche chemische Zusammensetzung besitzen, weichen die physikalischen Eigenschaften stark voneinander ab [12]. So ist beispielsweise die Permittivität in Festkörper-BST im Vergleich zu dünnen Schichten bis zu 60-mal höher. Dies liegt an verschiedenen Effekten, die dünne Schichten mitbringen. So spielen kleinere Körner oder Stöchiometrie Unterschiede eine Rolle, aber auch mechanische Spannungen, die auf die Einheitszelle wirken, beeinflussen die physikalischen Eigenschaften von BST. Zusätzlich zu den genannten Effekten kommt es bei dünnen Schichten zu Grenzflächeneffekten, die sich negativ auf die Performanz auswirken können. Bei Schichten im Nanometerbereich kann ein Grenzflächeneffekt, der die physikalischen Eigenschaften negativ beeinflusst, einen großen Effekt auf die Gesamtperformanz haben. Daraus ergibt sich, dass der Durchschnittswert für die relative Permittivität von dünnen Schichten etwa bei 300 bis 400 liegt, während Festkörper der gleichen stöchiometrischen Zusammensetzung Werte von über 20.000 annehmen können [55-58].

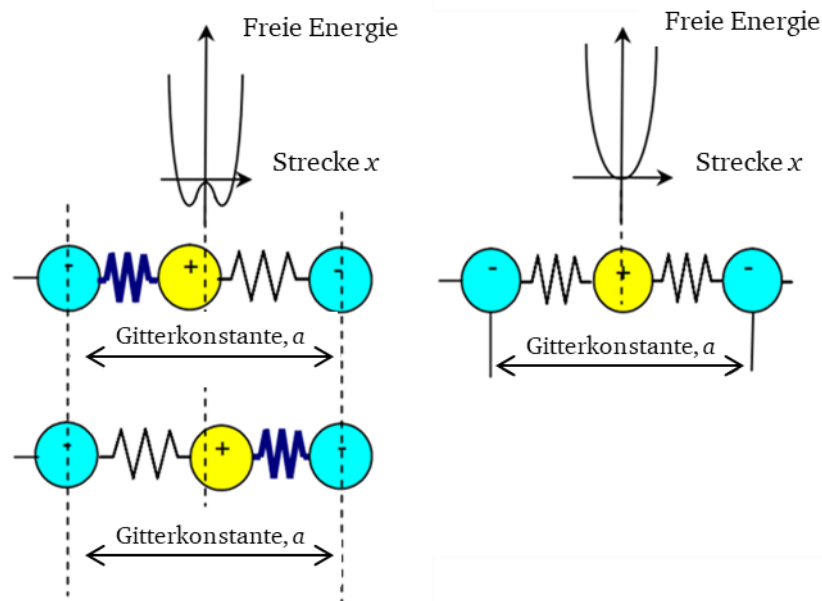
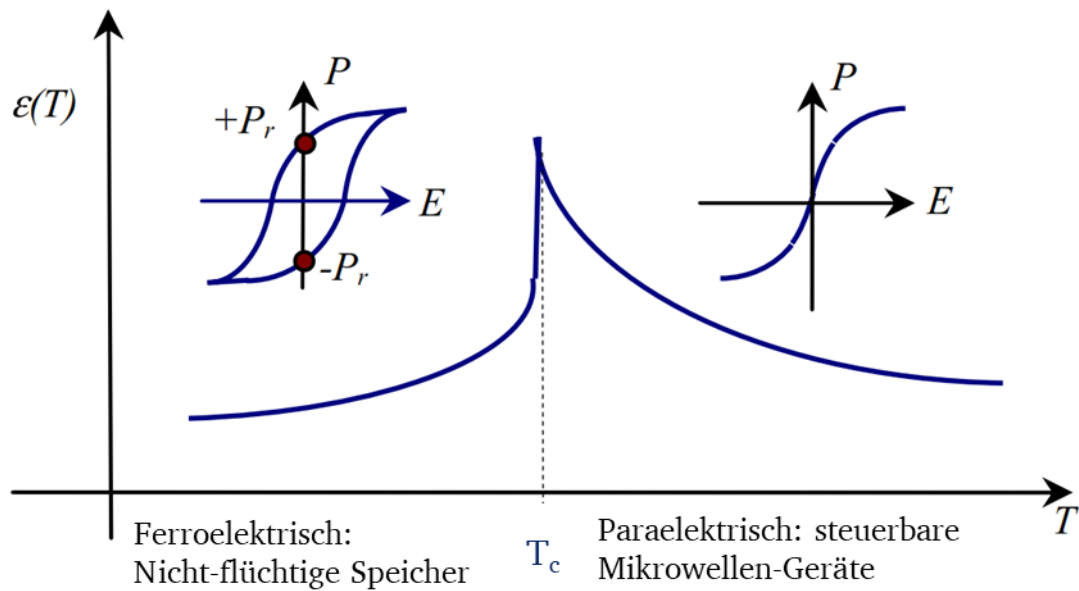


Abbildung 10: Permittivitätsverhalten in Abhängigkeit der Temperatur mit ferroelektrischem-paraelektrischem-Übergang bei T_c und der Hysterese der Polarisation des ferroelektrischen- und paraelektrischen-Zustands (oben). Verteilung der freien Energie über der Auslenkung des Titan Ions (unten).

2.3. Elektrotechnische Charakterisierung

2.3.1. Impedanzanalysator

Zur Bestimmung der elektrischen Performanz und der Varaktorkennzahlen wird die Impedanz der Varaktoren gemessen. Die Impedanz ist der komplexe Widerstand in einem Wechselstromkreis. Sie setzt sich zusammen aus dem Amplitudenverhältnis und dem Phasenunterschied in Abhängigkeit von Strom und Spannung. Für die Charakterisierung eines Varaktors kann für Frequenzen im Bereich von 1 MHz bis 3 GHz ein Impedanzanalysator verwendet werden. Bei Anlegen eines Wechselstromfeldes wird mit diesem der komplexe Widerstand des Bauteils gemessen. Aus dieser gemessenen Impedanz (Z) können dann die Kapazität (C) und der Wert für die Mikrowellenverluste (Q) des Varaktors in Abhängigkeit der Frequenz f extrahiert werden:

$$C_{\text{eff}} = - \frac{1}{2 \cdot f \cdot \text{Im}(Z)} \quad (13)$$

$$Q = - \frac{\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z)} \quad (14)$$

Die Permittivität ε kann aus dem Realteil $R=\text{Re}(Z)$ und dem Imaginärteil $I=\text{Im}(Z)$ in Abhängigkeit der Frequenz berechnet werden:

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (15)$$

$$\varepsilon' = \frac{I}{R^2 + I^2} \cdot \frac{d}{2\pi \cdot f \cdot \varepsilon_0 \cdot \pi \cdot r^2} \quad (16)$$

$$\varepsilon'' = \frac{R}{R^2 + I^2} \cdot \frac{d}{2\pi \cdot f \cdot \varepsilon_0 \cdot \pi \cdot r^2} \quad (17)$$

Dafür werden der Radius des inneren Pads r (Abbildung 6, Tabelle 1), die Schichtdicke des Dielektrikums d und die Permittivitätszahl des Vakuums ε_0 verwendet.

2.3.2. Vektor-Netzwerk-Analysator

Für Messungen in einem breiteren Frequenzbereich von 300 kHz bis 20 GHz kann ein Vektor-Netzwerk-Analysator (VNA) verwendet werden, um die Mikrowelleneigenschaften von Varaktoren zu bestimmen. Im Gegensatz zum Impedanzanalysator misst der VNA nicht die Impedanz, sondern die transmittierten und reflektierten Wellen. Diese Wellen können in Abhängigkeit der Eingangssignale (a_1 und a_2) über die Ports mit den ausgehenden Signalen (b_1 und b_2) in eine mathematische Beziehung gesetzt werden:

$$\begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} \\ s_{21} & s_{22} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} \quad (18)$$

Im Falle der hier hergestellten Varaktoren wird eine 1-Port Messung durchgeführt. Der relevante Streuparameter ist die Reflektion. Daraus folgt für die Impedanz:

$$Z = Z_{ref} \cdot \frac{1 + s_{11}}{1 - s_{11}} \quad (19)$$

2.4. Dünnschichtwachstum

Für die Herstellung von dünnen Schichten wird primär unterschieden zwischen chemischer Gasphasenabscheidung (engl. chemical vapor deposition, CVD) und physikalischer Gasphasenabscheidung (engl. Physical vapor deposition, PVD). Bei beiden Abscheidungsmethoden wird ein Material auf einem Trägermaterial (Substrat) aus der Gasphase abgeschieden. Der Unterschied ist, dass dies bei CVD mit einer chemischen Reaktion einhergeht, während es bei der PVD nur zu physikalischen Prozessen kommt. Für die Herstellung der dünnen Schichten wurde in dieser Arbeit die gepulste Laser Abscheidung (PLD) für die Herstellung der keramischen Schichten, und Sputtern für die Abscheidung der metallischen Elektroden verwendet.

2.4.1. Gepulste Laser Abscheidung

Bei der Herstellung von dünnen Schichten durch Laserablation wird ein keramisches Pellet mit der gewünschten Stöchiometrie als Target verwendet. Dieses wird in einer Hochvakuumkammer (UHV-Kammer) platziert und mit einem Laser gepulst bestrahlt. Für die Ablation wurde in dieser Arbeit ein Krypton-Fluor-Eximer-Laser mit einer Wellenlänge von 248 nm verwendet. Der Vorteil dieser Methode ist, dass die Stöchiometrie des keramischen Targets 1:1 in die Gasphase und damit auf das Substrat transferiert werden kann. Beim Auftreffen des gepulsten Lasers wird das Targetmaterial zuerst in elektronisch angeregte Zustände versetzt und anschließend die Energie in chemische, thermische und mechanische Energie umgewandelt [59]. Diese komplexen Prozesse resultieren in einer Plasmabildung und der Herauslösung von Material aus dem Target. Das generierte Plasma, auch Plume genannt, besteht aus neutralen Komponenten, wie Molekülen, Atomen oder auch Partikeln, und geladenen Komponenten, wie Ionen und Elektronen. Die aus dem Target gelösten Teilchen weisen eine kinetische Energie in Richtung der Oberflächennormalen des Targets auf. Damit

aus dem generierten Plasma eine dünne Schicht gewachsen werden kann, wird ein Substrat über dem Auftreffpunkt des Laserstrahls platziert. Für eine erleichterte Kondensation und Diffusion an der Oberfläche des Substrats wird dieses über einen Dioden-Laser, mit einer Wellenlänge von 938 nm, von der Rückseite aus geheizt. Die Temperatur des Substrats wird mit einem Pyrometer ebenfalls über die Rückseite eingestellt und überwacht. Für die Einstellung der Energie des KrF-Eximer-Lasers kann das Targetkarussell runtergefahren und die Laserenergie an der Rückseite der Kammer mit einem Laser-Energie-Detektor gemessen und mit einem Attenuator eingestellt werden. Die Depositionsatmosphäre (Gasspezies und Druck) wird über Massendurchflussregler für verschiedene Gase und Vakuum-Messröhren eingestellt. Das Wachstum der Schichten kann *in situ* mittels Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion (engl. Reflection of high energy electron diffraction, RHEED) überwacht werden. Der Aufbau, mit dem die Proben dieser Arbeit hergestellt wurden, ist in Abbildung 11 dargestellt.

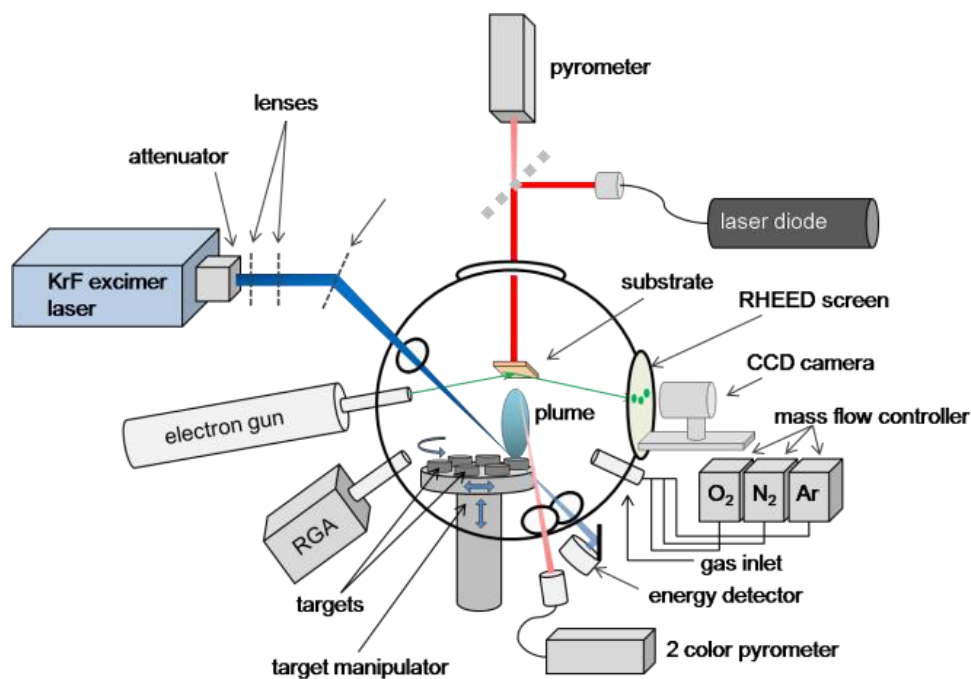


Abbildung 11: Schematische Darstellung des PLD-Systems zur Herstellung von dünnen Schichten [49].

2.4.2. Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion (RHEED)

Die Beugung von Elektronen an Oberflächen ist eine oberflächensensible Methode zur Untersuchung von Strukturen an Oberflächen. Dafür wird ein hochenergetischer Elektronenstrahl (10-50 keV [60]) in einem kleinen Einfallswinkel ($\theta = 0,1-5^\circ$) auf die Probenoberfläche fokussiert. Durch den kleinen Auftreffwinkel können die Elektronen nur in die obersten Schichten (1-2 nm) der Probe eindringen. Die von der Oberfläche gebeugten Elektronen werden von einem mit Phosphor beschichteten Fenster durch Fluoreszenz sichtbar gemacht. Das sichtbare Beugungsmuster beinhaltet Informationen zur Oberflächenbeschaffenheit, des Wachstumsmechanismus und der Wachstumsgeschwindigkeit. Der schematische Aufbau der RHEED-Anlage ist in Abbildung 12 dargestellt. Da der Einfallswinkel der Elektronen klein ist und nur die obersten Schichten betrachtet werden, kann

anstatt des üblichen 3D-Gitters von einem 2D-Gitter ausgegangen werden. Das dementsprechende reziproke Gitter besteht aus zur Oberfläche orthogonalen dünnen zueinander parallelen unendlich langen Stangen [61]. Daraus ergibt sich mit der Planckkonstante \hbar der relativistische Wellenvektor zu:

$$\left| \vec{k}_0 \right| = \frac{1}{\hbar} \cdot \sqrt{2m_0 E + \left(\frac{E}{c} \right)^2} \quad (20)$$

Wobei m_0 die Masse eines Elektrons ist. Die Beugung der Elektronen am Kristallgitter folgt der Laue-Bedingung und ist damit äquivalent zur Bragg-Bedingung.

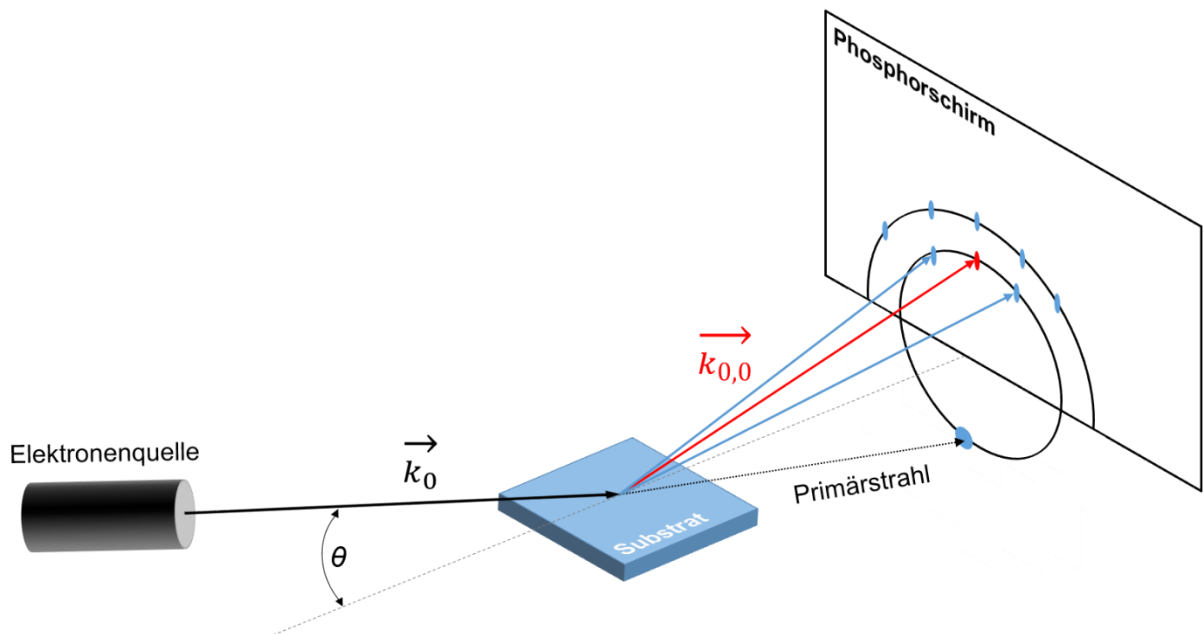


Abbildung 12: Schematischer Aufbau der RHEED-Anlage in der Vakuumkammer zur Abscheidung von dünnen Schichten und Bildung des Elektronenbeugungsbildes.

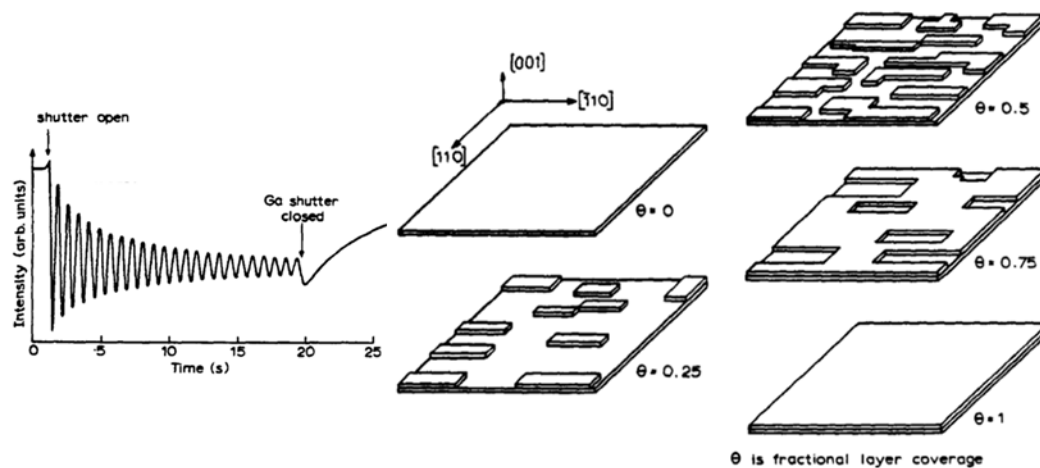


Abbildung 13: Intensitätsschwingungen des reflektierten Strahls von einer rekonstruierten Oberfläche während des Dünnschichtwachstums. Maxima treten bei atomar flachen

Oberflächen ($\theta = 0$ und $\theta = 1$) auf, Minima bei komplett ungeordneten Oberflächen ($\theta = 0,5$). Die Periode der Oszillationen entspricht exakt dem Wachstum einer Monolage [62].

Durch die Oberflächensensitivität der Methode kann neben den Wachstumsmodi auch die Wachstumsgeschwindigkeit über die Intensität des Beugungsbildes ermittelt werden. Wird während der Abscheidung einer Schicht die Intensität des Beugungsbildes oder einzelner Beugungspunkte aufgenommen, kann anhand der Intensitätsänderung das Wachstum einzelner Monolagen verfolgt werden.

Bei einem unbeschichteten Substrat mit perfekter Oberfläche ist die Intensität der Beugung maximal, der Deckungsgrad der Schicht ist $\theta = 0$ (vgl. Abbildung 13). Wird für das Wachstum der Schicht das Shutter geöffnet, beginnt das Schichtwachstum, da das Material aus der Gasphase am Substrat kondensiert. Der Deckungsgrad nimmt langsam zu, während die Intensität der gebeugten Elektronen abzunehmen beginnt. Das Minimum der Intensität im Beugungsbild ist erreicht, wenn die Substratoberfläche zu 50 % bedeckt ist. Mit voranschreitendem Wachstum nimmt die Intensität wieder zu. Sobald der Deckungsgrad $\theta = 1$ ist, liegt eine vollständig gewachsene Monolage vor.

Anhand dieser RHEED Oszillationen kann die Wachstumsgeschwindigkeit bei bekannten Gitterparametern des abzuscheidenden Materials über die Zeit bestimmt werden.

Ein Beispiel für eine Messkurve der Intensität des gebeugten Elektronenstrahls über der Zeit ist in Abbildung 13 links dargestellt. Es wurden in einem Zeitraum von etwa 20 Sekunden 23 Monolagen gewachsen, was anhand der Intensitätsmaxima abgezählt werden kann.

2.4.3. Dünnschicht-Wachstumsmodi

Aufgrund der Oberflächensensitivität der Elektronenbeugung können während des Wachstums von dünnen Schichten neben der Wachstumsgeschwindigkeit auch die Oberflächenstruktur und rückschließend daraus die Wachstumsart bestimmt werden. Bei den Wachstumsarten wird zwischen drei verschiedenen Modi unterschieden [63]:

1. Volmer-Weber: 3D-Inselwachstum
2. Frank-van-der-Merwe: 2D-Schichtwachstum
3. Stanski-Krastanov: 2D-Schichtwachstum und Inselwachstum

Grundlegend kommt es durch Adsorption und anschließender Diffusion der Atome oder Moleküle, nach dem Ablatieren mit dem Laserstrahl, zur Nukleation an der Oberfläche des Substrats. Anschließend wächst die Schicht nach einem der drei Wachstumsmodi auf. Der Modus, nach dem ein Material als dünne Schicht auf einem Substrat aufwächst, wird durch die Wahl des Substrates und der gewählten Abscheideparameter beeinflusst. Durch die Wahl des Substrates kann der Unterschied der Gitterparameter zwischen Schicht und Substrat eingestellt werden. Je geringer dieser Unterschied ist, desto geringer ist die Spannung, welche zwischen Schicht und Substrat an der Grenzfläche vorliegt. Dieser Gitterunterschied (σ) berechnet sich für kubische Materialien nach:

$$\sigma = \frac{b - a}{a} \cdot 100 \% \quad (21)$$

Wobei b und a die Gitterparameter des Substrats und des Schichtmaterials sind. Für Gitterunterschiede $< 0,5 \%$ ist epitaktisches Wachstum möglich. Für Gitterunterschiede, die größer als $0,5 \%$ ausfallen, ist ein epitaktisches Wachstum schwierig.

Mit Anpassen der Wachstumsparameter (Laserenergie, Substrattemperatur, Hintergrundgas und -druck) kann Einfluss auf das Wachstum genommen werden und mittels RHEED während des Wachstums beobachtet werden.

Das Frank-van-der-Merwe-Wachstum beschreibt das Wachstum in Monolagen, nach diesem Modus wächst eine Lage des aufzuwachsenden Materials als abgeschlossene Monolage, bevor die nächste Lage zu wachsen beginnt. Im RHEED-Bild zeigen sich runde Punkte, die sich durch die nicht ganz abgeschlossenen Lagen während des Wachstums ellipsenförmig verlängern.

Beim 3D-Wachstum nach Volmer-Weber bilden die ankommenden Atome und Moleküle Anhäufungen, die als Inseln bezeichnet werden. Es kommt je nach Schichtdicke zu keiner vollständigen Bedeckung der Oberfläche. Im Elektronenbeugungsbild bilden sich viele kleine Punkte aus, da die Inseln den Elektronenstrahl vermehrt beugen.

Der Stanski-Krastanov Modus verbindet den 2D-Modus mit dem 3D-Modus, zu Beginn des Wachstums kommt es zum Monolagenwachstum, ab einer erreichten kritischen Dicke der Schicht bilden sich 3D-Inseln an der Oberfläche aus. Im RHEED-Bild kann erst ein elliptisches Elektronenbeugungsbild beobachtet werden, das dann in das Beugungsbild des 3D-Modus mit vielen Punkten übergeht.

Frank-van-der-Merwe

Volmer-Weber

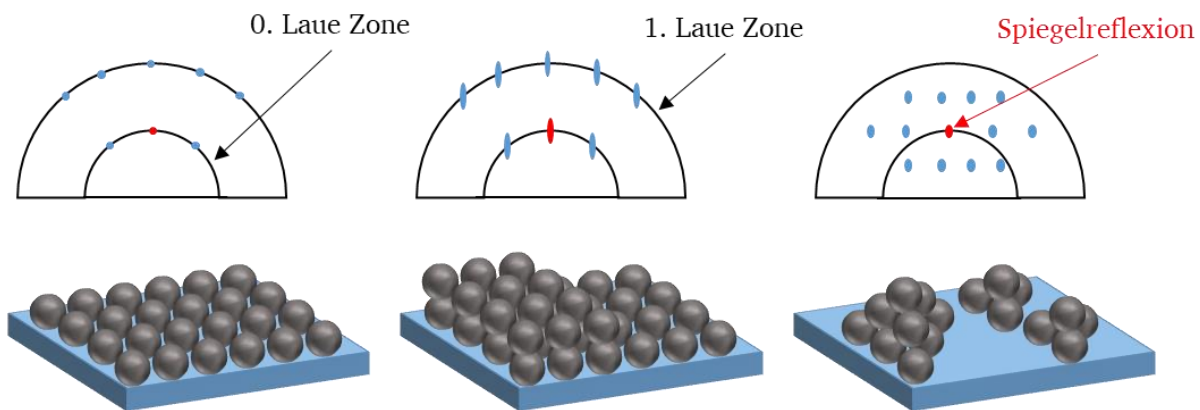


Abbildung 14: Wachstumsmodi des Dünnschichtwachstums, (links) eine Monolage im 2D-Modus nach Frank-van der Merwe. (Mitte), 1,5 Monolagen im 2D-Modus und (rechts), 3D-Inselwachstum nach Volmer-Weber. Das Elektronenbeugungsbild (RHEED) der verschiedenen Modi ist oberhalb der Schichten dargestellt.

2.5. Kristallstrukturanalyse

Bei der Herstellung von dünnen Schichten kommt es je nach Substrat und Abscheidparameter zu vier verschiedenen Arten von atomarer Anordnung. Liegt in einer Schicht keine oder nur eine sehr kurze Ordnungsreichweite vor, spricht man von amorphen Schichten. Bei polykristallinen Schichten liegt eine Ordnung innerhalb von Körnern vor, jedoch nicht zwischen den Körnern. Bei texturierten Schichten kommt es zu einer Vorzugsorientierung der Körner in polykristallinen Schichten. Bei epitaktischen Schichten liegt eine einzige Orientierung der Kristallite vor, zudem steht die Schicht in Relation zur Kristallstruktur des Substrats. Epitaktische Schichten können durch präzises Abstimmen der Gitterparameter durch Wahl des Substrats mit möglichst geringen Unterschieden und Anpassung der Abscheidparameter erreicht werden. Die Kristallstruktur kann durch Beugung von Röntgenstrahlung am Kristallgitter untersucht werden. Röntgendiffraktometrie (XRD) ist eine nicht destruktive Analysemethode zur Feststellung der kristallographischen Eigenschaften einer dünnen Schicht.

2.5.1. Grundlagen zu Röntgenbeugung

Die Röntgenstrahlung wurde Ende des 19. Jahrhunderts von Wilhelm Conrad Röntgen entdeckt. Etwa zwanzig Jahre danach entwickelten William und Lawrence Bragg [64] die Methode zur Messung von Einkristallen mit monochromatischer Röntgenstrahlung. Ausgehend von dieser Messmethode entwickelten sie die Bragg-Gleichung:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \quad (22)$$

Wobei n eine natürliche Zahl, λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, d der Abstand der Kristallebenen und θ der Bragg-Winkel oder auch Reflexionswinkel ist. Die Beziehung zwischen Röntgenstrahlung und einem Kristallgitter ist in Abbildung 15 schematisch dargestellt.

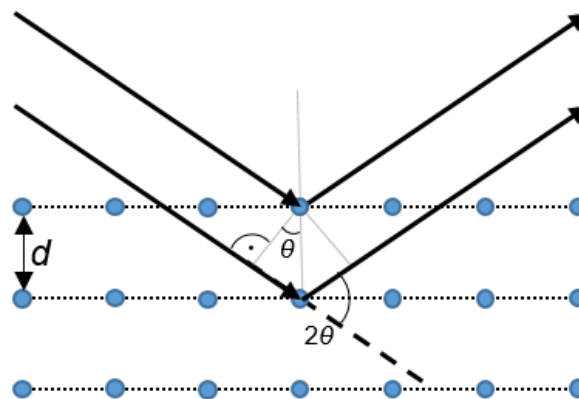


Abbildung 15: Schematische Darstellung zur Herleitung der Bragg-Gleichung.

Nur wenn die Bragg-Gleichung erfüllt ist, kommt es zu konstruktiver Interferenz der Röntgenstrahlung und ein Reflex kann gemessen werden.

Die Netzebenen eines idealen Einkristalls spannen das Gitter auf, an dem ein Röntgenstrahl gebeugt werden kann. In einem orthorhombischen Kristallsystem gibt es viele parallele Netzebenen, diese können zusammengefasst werden und über die reziproken Achsenabschnitte durch die Miller'schen Indizes h , k und l beschrieben werden. Definiert werden die

Netzebenenscharen durch den Netzebenenabstand und der Richtung der Flächennormalen. Der reziproke Netzebenenabstand berechnet sich durch Vektoraddition der reziproken Achsenabschnitte. Die Vektoren der Gitternormalen spannen damit den reziproken Raum auf, in dem jede Netzebene mit einem Punkt dargestellt wird. Die einfallende Röntgenstrahlung wird im reziproken Raum durch den Wellenvektor \vec{k}_i mit dem Betrag λ^{-1} beschrieben. Das Beugungsgesetz kann im reziproken Raum durch eine Kugel mit dem Radius λ^{-1} , der sogenannten Ewald-Kugel, beschrieben werden. Dabei erfüllt jeder Punkt, der diese Kugel schneidet, die Beugungsbedingung und führt zu einem Beugungsreflex [65].

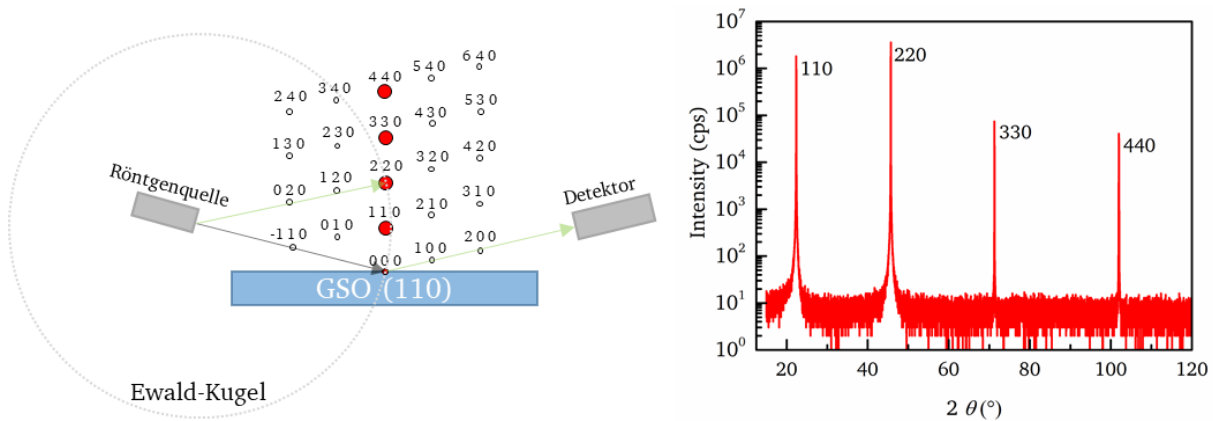


Abbildung 16: Darstellung der Ewald-Kugel am Beispiel eines GdScO_3 (110) Substrats. Die Bragg-Gleichung ist für den 220-Reflex erfüllt (links). Messung entlang der c -Achse eines GdScO_3 (110) Substrats.

2.5.2. Bestimmung der Gitterparameter und der Schichtdicke

Eine der einfachsten Röntgenmessungen an Einkristallen bzw. einkristallinen Substraten ist die $2\theta/\omega$ (auch $2\theta/\theta$) Messung. Dabei bildet die Summe der Winkel zwischen Röntgenquelle und Probe sowie der Winkel zwischen Probe und Detektor 2θ ab, während ω der Winkel zwischen Probe und Detektor bei konstantem 2θ ist. Diese Messung ist eine symmetrische Messung, je nach Goniometer werden entweder die Röntgenquelle und der Detektor symmetrisch bewegt, während die Probe statisch bleibt, oder die Probe wird mit einem der Arme zusammen symmetrisch verfahren. Dabei werden die Netzebenen parallel zur Oberfläche gemessen. Das in dieser Doktorarbeit verwendete Substrat GdScO_3 (GSO) in 110-Orientierung (pseudokubisch) weist demnach im Diffraktogramm-Winkelbereich bis 120° vier Reflexe auf (Abbildung 16 rechts).

Der Abstand zwischen den zur Oberfläche ausgerichteten parallelen Ebenen kann aus einer $2\theta/\omega$ -Messung berechnet werden. Dabei ist die Berechnung der Ebenenabstände über einen Reflex stark fehlerbehaftet, da die Probenjustage einen großen Einfluss auf die absolute Reflexposition hat. Um die Fehler bei der Berechnung des Gitterparameters zu verringern, wird die Nelson-Riley-Funktion verwendet. Dafür werden die Beugungsreflexe in die Nelson-Riley-Funktion eingesetzt und der Zellparameter über dem Nelson-Riley-Wert aufgetragen [65]. Der Ordinatenabschnitt der Regressionsgeraden gibt dann den Gitterparameter an:

$$NR = \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{\cos^2(\theta)}{\theta} + \frac{\cos^2(\theta)}{\sin(\theta)} \right] \quad (23)$$

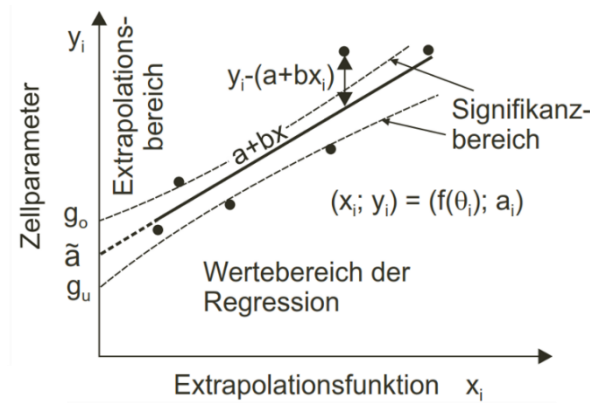


Abbildung 17: Prinzip der Gitterparameterbestimmung nach Nelson-Riley [65].

Die Gitterparameter können mit der Nelson-Riley-Funktion auch für epitaktische dünne Schichten bestimmt werden. Zusätzlich zur Gitterparameterbestimmung kann die Schichtdicke mithilfe von $2\theta/\omega$ -Messungen bestimmt werden. Bei der Messung von hochkristallinen Schichten kommt es zu zusätzlichen Reflexen um die Schichtreflexe. Diese zusätzlichen Reflexe treten periodisch auf und werden als Laue-Oszillationen bezeichnet. Diese kommen durch Interferenz von kohärenten gebeugten Röntgenstrahlen des Kristallgitters zustande. Über die Periode dieser Oszillationen kann die Dicke (t) einer Schicht bestimmt werden [66]:

$$t = \frac{\lambda}{2 \cdot [\sin(\theta_i) - \sin(\theta_{i-1})]} \quad (24)$$

Wobei θ_i und θ_{i-1} die Positionen der Laue-Oszillationsmaxima und λ die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung sind.

Die Schichtdicke kann alternativ über eine Röntgen-Reflektivitäts-Messung (XRR) ermittelt werden. Dafür wird eine Probe mit sehr kleinen Einfallswinkeln symmetrisch gemessen. Aus den gemessenen Daten können dann die Dichte der Schicht über den Totalreflexionswinkel, die Schichtdicke über die Kising-Interferenz und die Rauigkeit über den Abfall der Intensität mit steigendem Winkel extrahiert werden.

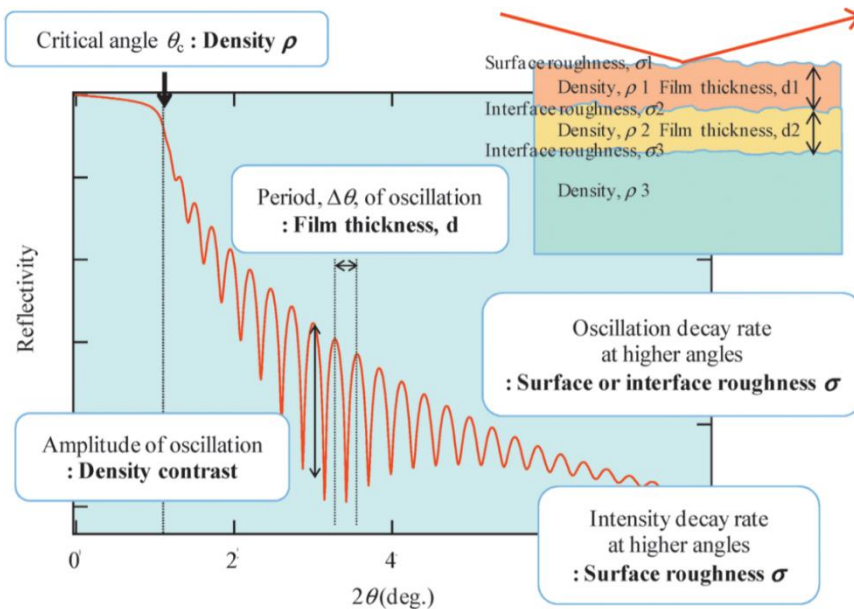


Abbildung 18: Darstellung der Röntgen-Reflektivität als Funktion der Intensität über dem 2θ -Winkel. Die Beschriftungen beschreiben, welche Parameter aus der Messung extrahiert werden können [67].

Abbildung 18 zeigt ein Beispiel einer XRR-Messung, für Einfallswinkel unterhalb des kritischen Winkels, kommt es zur Totalreflexion. Mit größer werdendem Einfallswinkel nimmt die Beugung der Röntgenstrahlung am Kristallgitter zu und die Intensität nimmt proportional zu θ^{-4} ab. Durch die Reflexion der Röntgenstrahlung an der Oberfläche der Schicht und der Grenzfläche zum Substrat kommt es zu Interferenzen, die in Oszillationen detektiert werden. Die Periode der Oszillationen ist von der Schichtdicke abhängig: während die Amplitude von der Grenzflächen- und Oberflächenqualität sowie der Dichte bestimmt wird. Der kritische Winkel der Reflexion ist ebenfalls von der Dichte abhängig, je höher die Dichte, desto größer ist der kritische Winkel. Die Oberflächenrauigkeit der Schicht kann über die Abnahme der Intensität mit steigendem Winkel abgeschätzt werden. Die Intensität nimmt bei rauen Oberflächen schneller ab als bei glatten Oberflächen.

Zur Bestimmung der Kristallqualität können ω -Messungen (Rocking-Kurve) durchgeführt werden. Dabei wird bei konstantem 2θ der Winkel ω variiert. Im reziproken Raum entspricht diese Messung einer Bewegung auf einem Kreisbogen durch den Reflex. Für einen idealen, defektfreien Kristall ist dieser reziproke Punkt infinitesimal klein, und die Rocking-Kurve zeigt einen ebenso schmalen Reflex. Mit steigender Defektdichte, Mosaizität und Abweichung von der gewünschten Orientierung wird der Reflex in der Rocking-Kurve breiter. Durch die Auswertung der Form und der Breite der Rocking-Kurve bei halber maximaler Intensität (FWHM) kann die Kristallqualität abgeschätzt werden.

Die Beziehung von Schicht zum Substrat bzw. die Gitterparameter in der Ebene können durch die Kombination von 2θ - und ω -Messungen erhalten werden. Durch das schrittweise Verfahren von 2θ und dem kontinuierlichen Messen von ω wird eine 2D-Fläche im reziproken Raum aufgespannt (englisch reciprocal space map, RSM). Durch die Position der gemessenen reziproken Punkte kann die Gitterkonstante bestimmt werden. Durch die Lage der Punkte im reziproken Raum zueinander, kann die Beziehung zwischen Substrat und Schicht evaluiert werden:

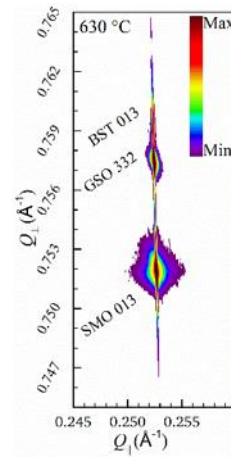
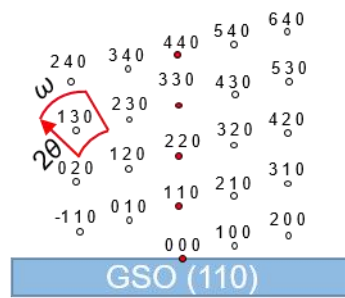


Abbildung 19: Schematische Darstellung eines RSM (links) und die Messung eines RSM um den GSO 332 Reflex (rechts) einer Varaktor-Heterostruktur mit SMO-Bodenelektrode und BST-Dielektrikum.

3. Experimentelles und Methoden

3.1. Synthese von keramischen Targets

Für die Verwendung von Keramiken als Targets, für die Abscheidung von dünnen Schichten mittels gepulster Laserablation, müssen diese bestimmte Eigenschaften aufweisen. Die stöchiometrische Zusammensetzung ist die Voraussetzung für die Stöchiometrie der abgeschiedenen Schicht. Und muss daher präzise eingestellt werden. Die zweite Voraussetzung für die Verwendbarkeit des Targets ist die Dichte der Keramiken. Diese sollte im Bereich $>85\%$, im Vergleich zur Röntgendichte, liegen. Bei geringerer Dichte und damit verbundener hoher Porosität kann das Target beim Laserbeschuss zerbrechen. Dieses Kapitel behandelt die Methoden, die zur Herstellung von keramischen Targets mit hoher Qualität verwendet wurden.

3.1.1. Festkörpersynthese

Zur Herstellung von Keramiken gibt es viele verschiedene Methoden, diese unterscheiden sich nach der Art der verwendeten Ausgangsprodukte, der Aggregatzustände dieser und der zu verwendenden Methode. Die zwei bekanntesten Methoden zur Herstellung von keramischen Pulvern sind die Sol-Gel-Synthese und die Festkörpersynthese. Bei der Sol-Gel-Synthese werden die Ausgangsstoffe in einem flüssigen Medium gelöst und homogen gemischt. Durch die Gelierung, die Trocknung und das anschließende Tempern können keramische Pulver mit hoher Phasenreinheit und kleinen Partikelgrößen gewonnen werden. Der wichtigste Vorteil des Sol-Gel-Prozesses gegenüber der Festkörpersynthese ist, dass die Temperaturen für die Reaktionen deutlich niedriger sind, da die Diffusionswege kürzer sind und die Diffusionsgeschwindigkeit im Gel höher ist.

Die Festkörpersynthese ist die einfachste Methode zur Herstellung von keramischen Werkstoffen. Als Ausgangsstoffe für die Synthese werden hauptsächlich die Karbonate und Oxide der jeweiligen Elemente verwendet. Daraus wird die chemische Reaktionsgleichung aufgestellt und anhand der molaren Massen, der Stöchiometrie und der gewünschten Menge die Einwaage berechnet.

Bevor die Pulver abgewogen wurden, mussten diese getrocknet werden, um die Genauigkeit der stöchiometrischen Einwaage zu gewährleisten. Dies spielt eine entscheidendere Rolle bei der Verwendung von hygroskopischen Materialien, da bei der Einwaage sonst das adsorbierte Wasser zu einem systematischen Fehler führt. Zum Trocknen wurden die Pulver für mehr als 10 h bei einer Temperatur von $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ im Ofen getrocknet. Für die Einwaage wurden die Pulver direkt aus dem Ofen prozessiert. Nach der Einwaage wurden die Ausgangsprodukte in einem Mörser oder einer Kugelmühle vermischt und gemahlen, bis ein homogenes Pulver vorlag. Dieses Pulver wurde dann in einem Ofen erhitzt, sodass die chemische Reaktion, die sogenannte Kalzinierung, stattfand. Bei der Reaktion zu Strontium-Molybdän-Oxid wurde für die Kalzinierung eine Temperatur von $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ über einen Zeitraum von 10 h verwendet. Nach der ersten Kalzinierung wurde das Pulver auf Phasenreinheit mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Weitere Kalzinierungsschritte sind notwendig, wenn keine Phasenreinheit vorliegt. Das phasenreine Pulver wird dann erneut gemahlen und kann gesintert werden.

Der Prozess der Festkörpersynthese ist in Abbildung 20 dargestellt. Zum konventionellen Festkörpersintern wird das Pulver in einer Edelstahlmatrize zu einem Grünkörper gepresst.

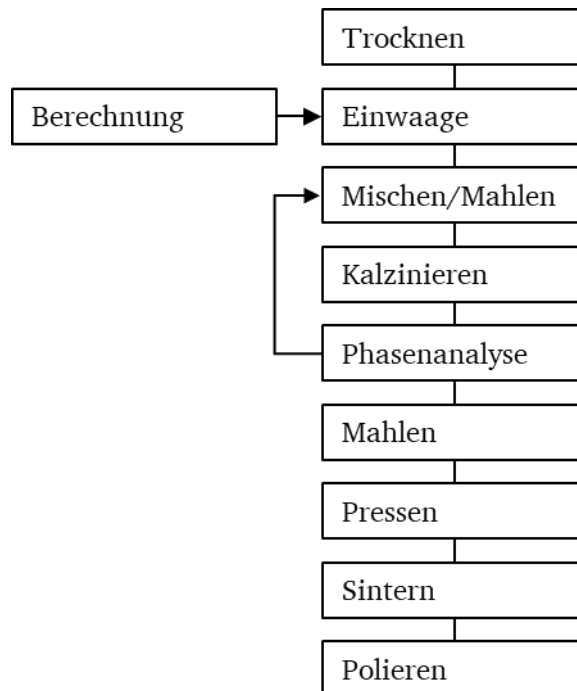


Abbildung 20: Ablauf der Festkörpersynthese einer Keramik.

3.1.2. Sintern

Das Verfahren zur Herstellung von Festkörpern aus hochschmelzenden Materialien wird als Sintern bezeichnet. Das Sintern ist ein unumkehrbarer thermischer Prozess, bei dem die einzelnen Pulverpartikel in eine kohärente, hauptsächlich feste Struktur gebracht werden. Dies geschieht durch Massetransport auf atomarer Ebene. Die Verbindung der Partikel führt zu einer verbesserten Stabilität und einer niedrigeren Energie des Systems [68]. Für den Prozess des Sinterns werden Temperaturen im Bereich von 2/3 des Schmelzpunktes verwendet. Die Triebkraft des Prozesses ergibt sich aus der Gesamtenergiereduktion des Systems, primär durch Verringerung der Oberfläche. Der Mechanismus des Massetransports während des Sintervorgangs ist die Diffusion, die atomare Bewegung. Diese wird durch äußere Einflüsse begünstigt oder gehemmt. Die zwei entscheidenden Parameter sind die Partikelgröße und die Temperatur. Je kleiner die Pulverpartikel sind, desto größer ist die Oberfläche, desto höher ist die Triebkraft der Oberflächenenergie beim Sintern und die Temperatur ist der Energielieferant beim Sinterprozess. Diffusion ist temperaturaktiviert und die atomare Beweglichkeit nimmt mit der Temperatur zu [11]. Die Diffusion in Festkörpern wird durch Formel (25) beschrieben. Dabei ist D der Diffusionskoeffizient in Feststoffen, E die Energiebarriere, R die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur. Der Standard Diffusionskoeffizient D_0 lässt sich näherungsweise durch Formel (26) berechnen, mit dem Atomabstand im Gitter a_0 , dem Anteil der Leerstellen N und der Sprungfrequenz σ :

$$D = D_0 \cdot e^{\frac{E}{RT}} \quad (25)$$

$$D_0 \approx a_0^2 \cdot N \cdot \sigma \quad (26)$$

Der Massetransport, der zur Verdichtung eines Festkörpers führt, besteht aus sechs verschiedenen Mechanismen. Bei diesen wird zwischen verdichtenden und nichtverdichtenden Mechanismen unterschieden. Der Massetransport durch Verdampfungs- und Kondensationsprozesse von konvexen zu konkaven Oberflächen sowie Oberflächen- und Gitterdiffusion hin zum Sinterhals führen zu Partikelwachstum und gehen ohne Verdichtung einher. Zu den verdichtenden Mechanismen zählen Korngrenzen-Diffusion, Gitter-Diffusion von den Korngrenzen zum Sinterhals und das plastische Fließen. Diese drei Mechanismen führen zum Wachstum der Sinterhalse und zum Schrumpfen des Festkörpers und dadurch zur Verdichtung. Je nachdem, welche dieser Massetransportmechanismen dominieren, kommt es während des Sintervorgangs zur Bildung eines porösen oder dichten Festkörpers.

Die Diffusionsgeschwindigkeiten und -reichweiten sind klein, weshalb der Sinterprozess zeitaufwändig ist. Um den Sintervorgang zu verkürzen, kann die Energie des Gesamtsystems erhöht werden. Dies ist durch höhere Temperaturen und kleinere Pulverpartikel möglich.

Der Sinterprozess (Abbildung 21) verläuft in drei Stufen, angefangen mit einem losen Pulvermaterial, bei dem die einzelnen Pulverpartikel teilweise in Kontakt miteinander sind. Ein solches gepresstes Pulver hat in etwa eine theoretische Dichte von 64 % [68]. Im ersten Teil des Sinterprozesses bilden sich zwischen den einzelnen Pulverpartikeln sogenannte Hälse aus, diese haben eine Größe von weniger als einem Drittel der Partikelgröße. Durch die Formierung der Sinterhalse schrumpft das Volumen des Festkörpers um etwa 3 %. Diese Phase wird als Anfangsphase bezeichnet.

Die Zwischenphase zeichnet sich durch das Wachstum der Sinterhalse und einem Ansteigen der Dichte aus. In dieser Phase wachsen die Sinterhalse an den Partikelkontaktpunkten zu einer Größe von mehr als einem Drittel, aber nicht mehr als die Hälfte der Partikelgröße an. Die Dichte steigt auf Werte zwischen 70 % und 92 % der theoretischen Dichte an. Durch das Wachstum der Sinterhalse bilden sich rohrförmige Poren, die mit der Oberfläche verbunden sind.

Im Verlauf der letzten Stufe des Sinterprozesses, der Endphase, werden die letzten 8 % der Porosität beseitigt. Die restlichen Poren sind nicht länger mit der Oberfläche verbunden, diese isolierten Poren sind mit Prozessgas gefüllt. Während der Endphase wachsen die Körner und bilden Korngrenzen aus.

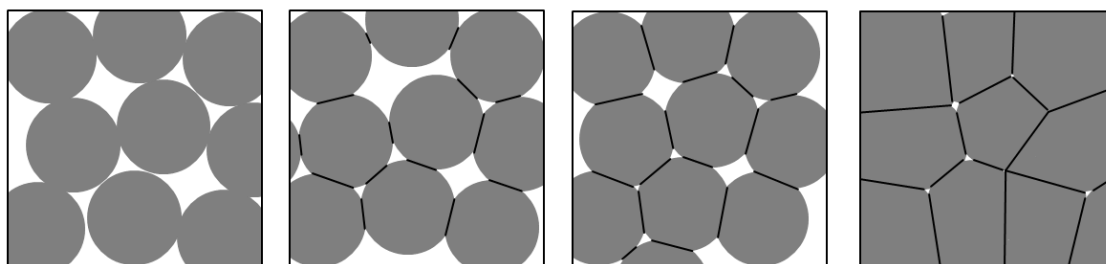


Abbildung 21: Verdeutlichung der Sinterabschnitte von links nach rechts, loses Pulver, erste Sinterstufe mit Sinterhalsausbildung, Wachstum der Sinterhalse und offene Porosität und abgeschlossenes Sintern mit Korngrenzen und geschlossener Porosität.

3.1.3. Feldaktiviertes Sintern (FAST)

Die Feldaktivierte Sintertechnik (FAST, englisch Field Activated Sintering Technique) ist eine Kompaktierungsmethode, die genutzt wird, um hochschmelzende Pulvermaterialien in einen Festkörper zu überführen. Die Methode ist dem Heißpressen ähnlich, jedoch wird zum Heizen die Joulsche-Erwärmung in elektrischen Leitern ausgenutzt, während ein uniaxialer Druck auf die Probe aufgebracht wird. Der Vorteil des angelegten gepulsten Gleichstroms ist die Möglichkeit von sehr hohen Heizraten.

Der schematische Aufbau einer solchen Sinteranlage ist in Abbildung 22 dargestellt. Die Pulverprobe wird in einem Hohlzylinder (Matrize), der mit Graphitfolie ausgekleidet ist, mit zwei Stempeln in der Mitte der Elektroden in der Vakuumkammer platziert. Das Material der Matrize sollte hochtemperaturfest sein, elektrisch leitend und nicht mit dem Probenmaterial reagieren. Das häufigste Matrizenmaterial ist hochdichtes Graphit, aufgrund der guten elektrischen Leitfähigkeit und der Temperaturstabilität im Vakuum. Andere Möglichkeiten sind Wolframkarbid oder Edelstahl.

Der uniaxiale Druck, der auf die Probe aufgebracht werden kann, liegt im Bereich von 100 MPa, wobei dieser von der Matrize und der Anlage abhängig ist.

Beim Heizvorgang werden in kleinen Sinteranlagen Gleichströme von 1 bis 5 kA bei Spannungen bis 5 V angelegt. Bei industriellen Anlagen können die Ströme bis zu 60 kA betragen. Damit können Heizraten von bis zu 1000 °C/min erreicht werden.

Dadurch wird der Sinterprozess zu einem komplexen Zusammenspiel von thermischen-, elektrischen- und mechanischen Feldern. Durch diese Kombination reduzieren sich die Sinterzeiten von Stunden zu Minuten und die maximale Sintertemperatur kann im Vergleich zum Festkörpersintern geringer ausfallen.

Die Methode des FAST reduziert sich nicht nur auf elektrisch leitende Materialien, sondern ist ebenfalls auf elektrisch schlecht leitende oder isolierende Materialien anwendbar. Bei isolierenden Materialien wird die Probe durch die Joulsche-Erwärmung in der leitfähigen Matrize geheizt. Diese Eigenschaft macht FAST zu einer effektiven Methode zur Herstellung keramischer Festkörper.

Ein weiterer Vorteil der Methode ist, dass während des Sintervorgangs die Temperatur, Strom, Spannung, Vakuumdruck und die Verschiebung der Z-Achse gemessen werden. Aus diesen Daten kann der Verlauf des Sintervorgangs nachverfolgt, überprüft und analysiert werden. Anhand dieser Daten können Start und Ende des Sintervorgangs genau festgestellt werden und der Sinterprozess optimiert werden.

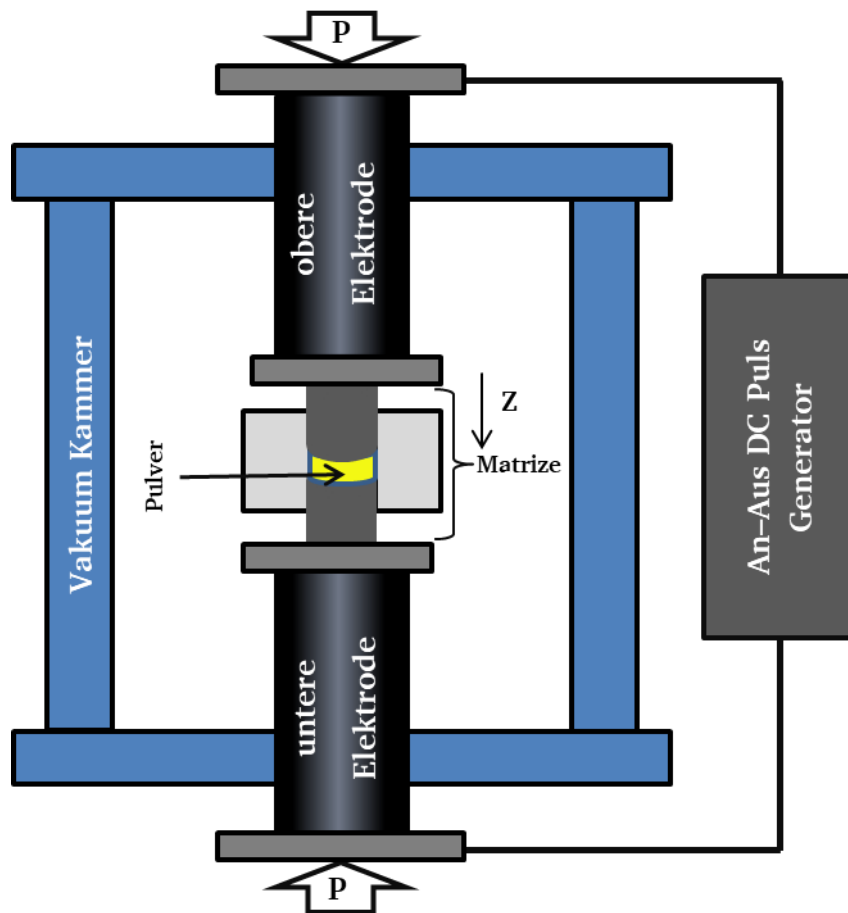


Abbildung 22: Schematischer Aufbau einer Sinteranlage für feldaktiviertes Sintern.

3.2. Schichtwachstum mit gepulster Laserablation

Die Heterostrukturen dieser Arbeit wurden mittels gepulster Laserablation hergestellt. Ein schematischer Aufbau der PLD-Anlage ist in Abbildung 11 dargestellt. Die verwendeten keramischen Targets für SMO und BST wurden mittels Festkörpersynthese und FAST synthetisiert und gesintert. Für die Pufferlage wurde ein SrTiO_3 -Einkristall von Crystec[®] verwendet. Die verwendeten (110) orientierten GdScO_3 -Einkristall-Substrate wurden ebenfalls von Crystec[®] bezogen.

Vor dem Einschleusen wurden die Substrate je 20 Minuten in Aceton und Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt und anschließend mit Stickstoff getrocknet. Die Substrathalter wurden nach jeder Deposition mit Sandpapier abgeschliffen und mit Aceton im Ultraschallbad gereinigt. Die Substrate wurden mit Silberkleber auf den gereinigten Substrathaltern aufgeklebt und ca. 20 Minuten bei 120 °C auf einer Heizplatte ausgeheizt, um Lösemittelrückstände des Klebers zu verdampfen. Die Targets wurden ebenfalls mit Sandpapier poliert und mit Stickstoff von Pulverpartikeln befreit. Unmittelbar vor dem Einschleusen wurden Targets und Substrate erneut mit Stickstoff abgeblasen, um Flugverunreinigungen zu vermeiden.

Vor der Deposition wurde die Laserenergie gemessen und über einen Attenuator eingestellt. Danach wurden die Targets in den Laserstrahl gefahren und die Position des Lasers durch Verfahren des Targets zentriert. Die maximale Auslenkung der Targets wurde der Anlage einprogrammiert, sodass während der Abscheidung ein möglichst großer Bereich der

Targetoberfläche durch Translation und Rotation des Targets abgerastert wird. Nach dem Programmieren der Targetbewegung wird bei geschlossenem Substratshutter die Oberfläche des Targets mit Laserpulsen gereinigt. Für diese Reinigung der Targetoberfläche wurden 2.000 Laserpulse verwendet.

Nach dem Reinigen der Targetoberfläche wurde die Laserenergie erneut geprüft und gegebenenfalls nachjustiert, das Substrat in die Kammer transferiert und mit dem Diodenlaser von der Rückseite aus geheizt. Die Heizrate wurde auf 50 K/min gestellt. Sobald das Substrat die Abscheidetemperatur erreicht hat, wurde das RHEED eingestellt, um die das Schichtwachstum *in situ* zu überwachen.

3.2.1. SrTiO₃-Pufferschicht

Zu Beginn des Wachstums einer Heterostruktur wurde immer eine fünf Einheitszellen dicke SrTiO₃-Schicht (STO) gewachsen, um die Terminierung des Substrats zu erhalten und die Verkipfung der Oktaeder des Substrats auszugleichen. Die Schichtdicke wurde mit RHEED durch Abzählen der Monolagen Intensitäts-Oszillationen überprüft.

Für die Abscheidung der Pufferlage wurde eine Laserenergie von ca. 0,6 J/cm² eingestellt. Mit dieser Fluenz wurde bei einer Wiederholrate von 2 Hz auch das Target zuvor gereinigt. Das STO-Target wurde als einziges Target nicht nach jeder Deposition poliert. Nach dem Polieren wurden 2.000 Laserpulse zur Reinigung der Oberfläche auf das Target geschossen. Im laufenden Betrieb, ohne Polieren, wurden nur 500 Laserpulse zur Reinigung der Oberfläche verwendet. Vor der Abscheidung wurde das Substrat auf 630 °C aufgeheizt, die Abscheidung der Pufferlage wurde im Vakuum ohne zusätzliches Prozessgas durchgeführt. Für jede Abscheidung wurde das gleiche Target verwendet.

3.2.2. SrMoO₃-Bodenelektrode

Das SrMoO₄-Target wurde vor jeder Deposition mit Sandpapier poliert und mit 2.000 Laserpulsen bei einer Frequenz von 20 Hz und einer Laserenergie von 0,9 J/cm² vorbereitet. Da das Target die oxidierte Phase von SMO aufweist, muss während der Abscheidung eine reduzierende Atmosphäre hergestellt werden. Die Reduktion von SrMoO₄ zu SrMoO₃ für PLD Prozesse wurde von Radetnac [69] untersucht. Aufbauend auf seiner Arbeit wurde das Wachstum von dicken SrMoO₃-Schichten von Salg [70] untersucht. Für die Abscheidung der Bodenelektrode in dieser Arbeit wurden eine Substrattemperatur von 630 °C und Argon als Prozessgas genutzt. Bevor die Abscheidung gestartet wurde, wurde eine Argon-Atmosphäre von 50 mTorr bei einem Ar-Fluss von 30 sccm eingestellt. Für die Schichtdicke wurde nur die Anzahl der Laserpulse variiert. Die Zuführung von Argon wurde unmittelbar nach dem letzten Laserpuls abgestellt und die Kammer gepumpt, um die Reduktion zu stoppen und die Kammer für die nächste Schicht in den Ursprungszustand zurückzusetzen.

Das Wachstum der SMO-Bodenelektrode wurde ebenfalls mit RHEED überwacht und die Wachstumsrate aus den Intensitätsoszillationen bestimmt.

3.2.3. $\text{SrTiO}_3/\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ -Sauerstoffdiffusionsbarriere

Die Kontrolle der Sauerstoffdiffusion an der Grenzfläche zwischen der SMO Bodenelektrode und dem Dielektrikum ist die zentrale Herausforderung. Zu Beginn wurde als Barriere SrTiO_3 mit einer Dicke von 10 Einheitszellen genutzt, das Material der Barriere und das Diffusionsverhalten von Sauerstoff durch diese wurde von Salg *et.al* [71] näher untersucht. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist, dass die Sauerstoffdiffusion durch BST im Vergleich zu STO langsamer ist. Ein weiteres Ergebnis dieser Untersuchung ist, dass eine Barrierendicke von fünf Einheitszellen ausreichend ist, um die Diffusion zu unterdrücken. Dementsprechend wurde in dieser Arbeit erst STO als Diffusionsbarriere verwendet, im Verlauf der Arbeit wurde der Prozess auf BST als Barriere umgestellt.

Vor der Abscheidung der Barriere wurde die Laserenergie erneut überprüft und die Kammer gepumpt und die Barriere im Vakuum ohne Prozessgas abgeschieden, um die Oxidation der Bodenelektrode zu verhindern. Die weiteren verwendeten Parameter für die Abscheidung der Barriere entsprechen den Parametern des Dielektrikums.

3.2.4. BST-Dielektrikum

Die Abscheidung des Dielektrikums stellt die letzte Schicht bei der Herstellung der Varaktor-Heterostruktur dar. Diese Schicht wurde in dieser Arbeit primär untersucht, dafür wurden verschiedene Studien durchgeführt. Die Abscheideparameter haben sich im Verlauf dieser Arbeit verändert, um die elektrische und kristallographische Performanz der Varaktoren zu verbessern.

Grundsätzlich wurde das BST-Target vor jeder Deposition mit Sandpapier poliert und unmittelbar vor der Abscheidung mit 2.000 Laserpulsen bei 4 Hz gereinigt.

Die konstanten Parameter bei der Abscheidung von BST sind die Wiederholrate des Lasers mit 4 Hz, das Substratmaterial und Sauerstoff als Prozessgas. Alle anderen Parameter, wie Substrattemperatur, Atmosphärendruck, Prozessgasfluss, die Target-Stöchiometrie und die Laserenergie, wurden im Verlauf dieser Arbeit variiert.

Nach der Deposition des Dielektrikums wurde die Sauerstoffzufuhr gestoppt und die Probe mit 30 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt.

3.3. Kristallstrukturanalyse von Dünnschichten mittels Röntgenbeugung

Zur röntgenkristallographischen Charakterisierung der hergestellten Varaktor-Heterostrukturen wurde ein SmartLab von Rigaku® mit einer 9-kW-Drehanode verwendet. Für jede Messung wurden die Optiken am Primärstrahl ausgerichtet. Für die Standard-Charakterisierung einer Probe wurde quellenseitig nach der „Cross-Beam-Optics“-Einheit (Goebelspiegel) ein zweifach-Germanium-Monochromator (Ge(220)x2) verbaut. Der Primärstrahl weist einen Linienfokus mit einer Länge von 2 mm auf, die Breite wurde je nach Messung angepasst. Detektorseitig wurden Sollerslits mit einer Akzeptanz von 5° Divergenz sowie ein Szintillationszähler als Detektor verwendet. Die Blenden auf dem Detektorarm wurden den Messungen angepasst.

Für die Messung einer normalen Varaktorprobe wird der Primärröntgenstrahl auf die Probenoberfläche fokussiert und die Reflektivität der Probe bis $2\theta = 6^\circ$ gemessen. Nach der Reflektivität wird die Probe anhand des 220-GSO-Substratreflexes neu im Primärstrahl ausgerichtet und eine $2\theta/\omega$ -Messung über den gesamten Winkelbereich von 15° bis 115° durchgeführt. Für eine bessere Auswertung der Schichtdicke anhand der Laue-Oszillationen wurde für jede Probe eine höheraufgelöste Messung um den 220-Substratreflex durchgeführt. Zusätzlich wurde noch eine Rocking-Kurve des SMO-002-Reflexes und BST-002-Reflexes aufgenommen. An manchen Proben wurden zusätzlich zu den normalen symmetrischen Messungen asymmetrische reziproke 2D-Karten aufgenommen, um die Gitterparameter in der Ebene und die Beziehung zwischen Schichten und Substrat zu bestimmen. Abbildung 23 zeigt ein Beispiel für die vollständige Röntgencharakterisierung einer Probe.

Durch Auswertung der absoluten Reflexpositionen des $2\theta/\omega$ -Scans über den gesamten Winkelbereich lassen sich die c-Achsen-Gitterparameter der Schichten bestimmen. Für SMO ergibt sich daraus der c-Achsenparameter zu $3,990 \text{ \AA}$, für BST zu $3,950 \text{ \AA}$ und für das Substrat GSO zu $3,960 \text{ \AA}$. Für GSO-(110)-Substrate ist die Gitterstruktur pseudo-kubisch; dies bedeutet, dass die Oberfläche durch Schneiden des Kristalls entlang der (110)-Ebene ein kubisches Gitter aufweist. Die Berechnung der Gitterkonstante der (110)-Ebene für GSO ergibt ebenso wie die aus der Ebene herausragende Achse einen Wert von $3,960 \text{ \AA}$. Außerdem liegen die Reflexe für SMO und BST im reziproken Raum mit GSO auf einer Geraden, dies impliziert die gleichen Gitterparameter in der Ebene, weshalb SMO und BST epitaktisch auf GSO aufwachsen können und eine epitaktische Relation eingehen.

Durch Auswertung der Laue-Oszillationen von SMO und BST im hochaufgelösten $2\theta/\omega$ -Scan, können aus der Periode der Oszillationen die Schichtdicken bestimmt werden. Diese Auswertung ergibt für das in Abbildung 23 gezeigte Beispiel eine Schichtdicke für SMO von ca. 641 nm und für BST ca. 80 nm.

Die Form der Rocking-Kurven des (002)-Reflexes von SMO und BST und die Breite weisen eine gute Kristallinität mit geringen Defektdichten auf. Auch die Oberflächenrauigkeit ist sehr gering und die Grenzflächen zwischen den Schichten sind scharf, was aus der Messung der Röntgenreflektivität hervorgeht.

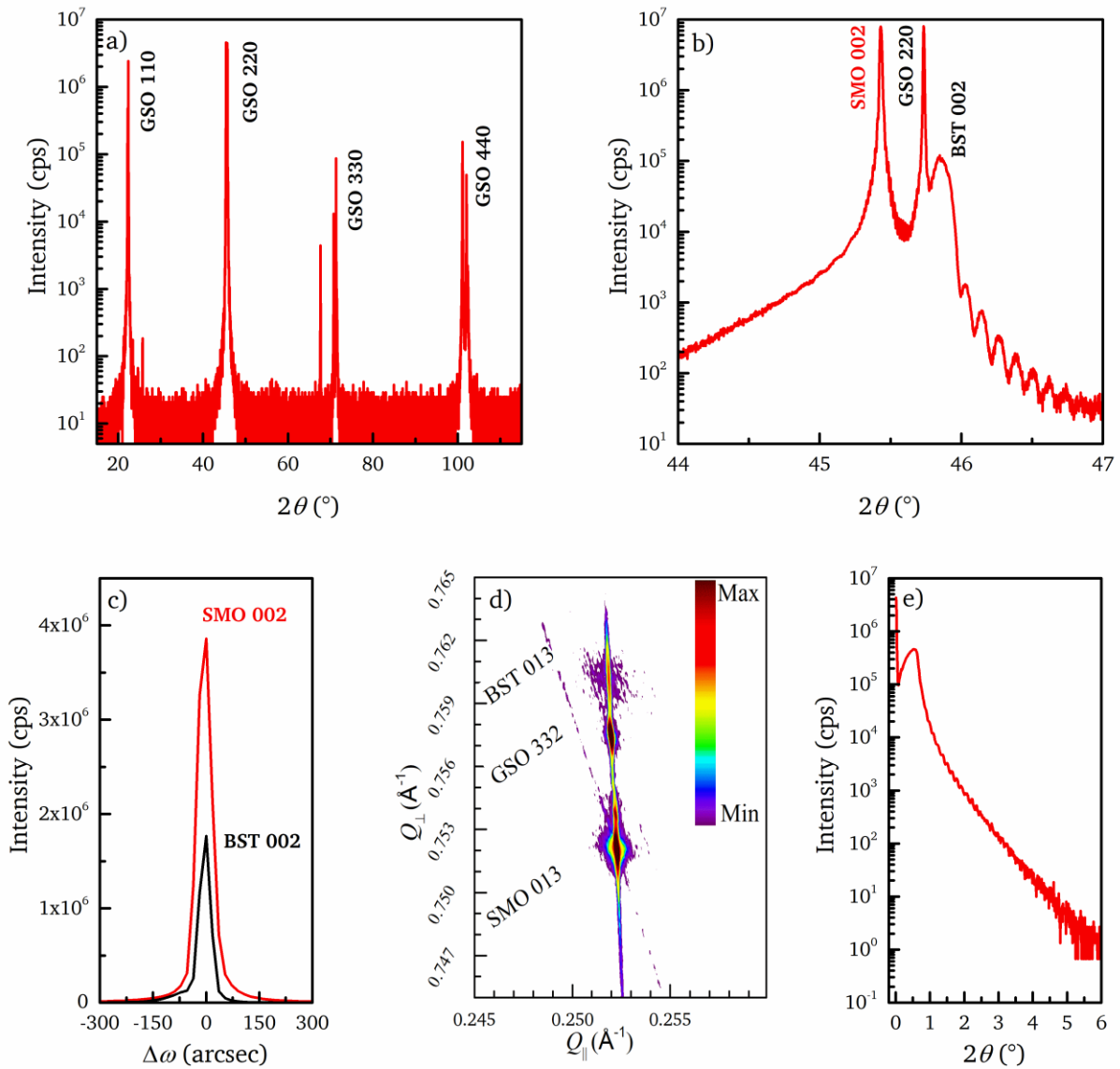


Abbildung 23: Beispiel der Röntgencharakterisierung einer Varaktorprobe: a) $2\theta/\omega$ -Scan über den Winkelbereich von 15° bis 115° zur Bestimmung der Gitterparameter, b) hochauflösender $2\theta/\omega$ -Scan zur Bestimmung der Schichtdicken über die Laue-Oszillationen, c) Rocking-Kurven am SMO- und BST-(002)-Reflex, d) RSM zur Bestimmung der Gitterparameter parallel zur Oberfläche, e) Reflektivitätsmessung zur Bestimmung der Dichte und der Schichtdicke von BST.

3.4. Photolithographie

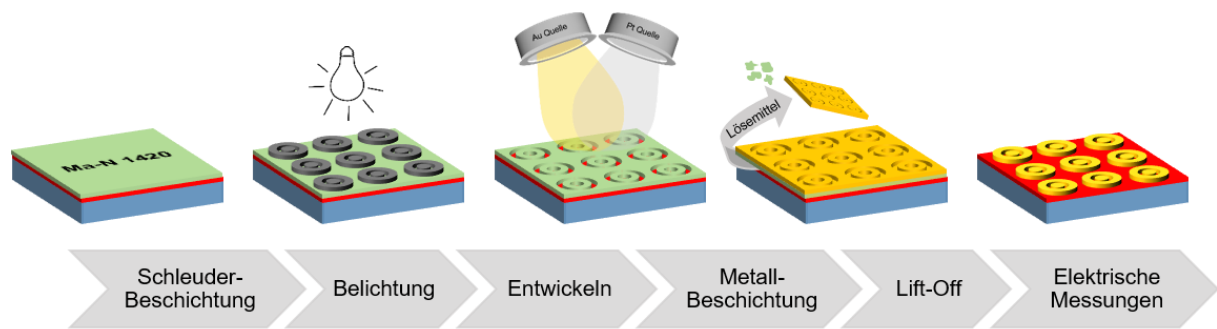


Abbildung 24: Schematische Darstellung der Strukturierung der Proben mittels Photolithographie-Lift-Off-Prozess.

Die metallischen Topkontakte auf den zuvor hergestellten Heterostrukturen wurden mittels eines Photolithographie-Liftoff-Prozesses oder mit Photolithographie und Ionenstrahlätzen hergestellt. Die Struktur der Metallelektroden ist in Abbildung 6 dargestellt.

Die nun beschriebenen Schritte zur Strukturierung der Elektroden wurden im Reinraum durchgeführt, um die Kontamination der Probenoberfläche und des Photolacks durch Staub zu verhindern und das Lithographie-Ergebnis zu optimieren.

Nach der Abscheidung der Heterostruktur wurden der restliche Silberkleber an den Kanten der Substrate entfernt und die Rückseite des Substrats mit einem feinkörnigen Schleifpapier gereinigt, sodass kein Silberkleber mehr an der Probe zurückbleibt. Nach der Reinigung vom Silberkleber wurde die Oberfläche erst mit Aceton und Isopropanol abgespült, dann wurde ein Reinraumtuch mit Aceton befeuchtet und die Probenoberfläche vorsichtig darüber gezogen, um grobe Verunreinigungen zu lösen. Der letzte Schritt der Reinigungsprozedur ist das erneute Abspülen mit Aceton und Isopropanol, mit anschließendem Trocknen mit einem Stickstoff. Das Ergebnis der Reinigung wurde mit einem Lichtmikroskop überprüft.

Nach der Reinigung wurde die Probe auf dem Probenhalter des Schleuderbeschichters platziert. Der Photolack wurde mit einer Pipette auf die Probe aufgebracht. Die Probe mit aufgetragenem Photolack wurde dann innerhalb von zwei Sekunden auf eine maximale Geschwindigkeit von 3.000 U/min beschleunigt und für 30 Sekunden rotiert. Die resultierende Photolack-Schicht weist eine Dicke von ca. 2 μm auf. Die Schichtdicke wurde mit einem Profilometer kontrolliert. Für die Beschichtung mit Photolack wurde ein Negativ-Lack (ma-N 1420) von Microresist verwendet. Durch die Viskosität des Photolacks und des Benetzungsverhaltens der Oberfläche kommt es zu dickeren Photolackschichten an den Kanten der Probe. Dieser überschüssige Photolack wurde mit einem Deckglas durch Abkratzen entfernt, bevor die Probe auf einer Heizplatte bei 105 °C für zwei Minuten ausgeheizt wurde.

Die mit Lack beschichtete Probe wurde dann in den Maskenausrichter (MJB4 von Süss MicroTec) gelegt und die Position der Maske über der Probe ausgerichtet. Aufgrund der verhältnismäßig großen Strukturen wurde die „Softkontakt“-Methode verwendet, bei der die Probe mit einem eingestellten Druck von ca. 1,5 bar an die Maske gepresst wird.

Der verwendete negative Photolack härtet unter UV-Bestrahlung aus. Für die Bestrahlung ist der Maskenausrichter mit einer Quecksilberlampe ausgestattet, die Wellenlängen im Bereich von 436 bis 365 nm ausstrahlt. Zum Einstellen der Wellenlänge können verschiedene optische

Filter verwendet werden. Die Probe wurde für 32 Sekunden mit UV-Licht bestrahlt, um den Photolack auszuhärten. Anschließend wurde die Probe in der Entwicklerlösung (ma-D 1420 von Microresist) für 90 Sekunden entwickelt. Die Entwicklung wurde mit entionisiertem Wasser beendet und die Probe getrocknet. Die Qualität der aufgetragenen Strukturen wurde optisch überprüft, bevor diese in einem Sauerstoffplasma für 60 Sekunden bei 100 W gereinigt wurden, um nicht vollständig entwickelten Photolack zu entfernen.

Die strukturierten Proben wurden dann in einem Sputter-Beschichter mit ca. 20 nm Platin und 500 nm Gold beschichtet, wobei die Platin-Gold-Grenzfläche *in situ* aufgebracht wurde.

Für die Entfernung der Platin-Goldschicht auf dem Photolack wurden die Proben anschließend in Aceton gelegt und der Photolack aufgelöst. Dadurch lösen sich die nicht gewünschten Teile der Elektroden an der Oberfläche und die finale Struktur der Elektroden ist erreicht.

Alternativ zu diesem Lift-Off-Prozess kann die gewünschte Struktur mittels Ionenstrahlätzens hergestellt werden. Dafür wird die Probe nach dem Reinigen direkt mit Platin und Gold beschichtet und anschließend die Lithographie durchgeführt. Für die Strukturierung wird jedoch eine inverse Maske verwendet, sodass das innere Pad und das äußere Pad mit Photolack bedeckt sind. Durch die unterschiedlichen Ätzraten von Photolack und Gold bzw. Platin kann die gewünschte Struktur geätzt werden und der Photolack im Anschluss mit Aceton abgelöst werden.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Targetherstellung

Die keramischen Targets für die Herstellung der dünnen Schichten wurden mittels Festkörpersynthese und FAST hergestellt. Eine Syntheseroutine zur Herstellung von BST-Targets wurde von mir während einer Beschäftigung als Hilfwissenschaftler entwickelt. Die Untersuchung zur Herstellung von SrMoO_4 -Targets wurde im Rahmen meiner Masterarbeit „Field Assisted Sintering of $A_2B_2O_7$ and $AB'O_4$; $A=(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})$, $B=(\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta})$, $B'=(\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W})$ “ [72] durchgeführt. Ein Laborpraktikum mit dem Titel „Improvement of the Dielectric Barium Strontium Titanate Target through Doping“ [73] zur Synthese und Sintern von $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x=0,9-1,1$) und $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Mn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0,01-0,05$) wurde von Christian Lampa durchgeführt.

Die Optimierung der Syntheseroutine zur Herstellung von BST- und SMO-Targets mittels FAST wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit durchgeführt.

4.1.1. Herstellung SrMoO_4 -Targets

Das Ergebnis meiner Masterarbeit zeigte, dass die Herstellung von SrMoO_4 -Targets mittels Festkörpersynthese und FAST zu Problemen mit der mechanischen Stabilität der keramischen Pellets führte. Die Phasenreinheit wurde erreicht, jedoch war die Dichte der Targets nicht hoch genug, sie war im Vergleich zur Röntgendichte zu gering.

Für die Synthese von SrMoO_4 -Targets wurde die zuvor entwickelte Pulversyntheseroute beibehalten. Jedoch wurde als letzter Schritt nach dem Kalzinieren ein weiterer Mahlvorgang durchgeführt, um die Partikelgrößen im Pulver weiter zu reduzieren. Dafür wurde eine Kugelmühle verwendet und das Pulver 12 h bei 600 U/min gemahlen. Dabei wurde ein Intervall von 20 Minuten gewählt, das Pulver wurde 20 Minuten gemahlen gefolgt von 20 Minuten Pause. Die Partikelgröße im Vergleich zwischen handgemahlenem Pulver aus dem Mörser und in der Pulvermühle gemahlenem ist in Abbildung 25 dargestellt. Der signifikante Unterschied zwischen den beiden Mahlmethode ist, dass bei der Verwendung der Kugelmühle die Mehrheit der Partikel kleiner $10 \mu\text{m}$ ist, wohingegen beim Mahlen der Pulver mit einem Mörser noch viele Partikel einen Durchmesser von über $10 \mu\text{m}$ aufweisen. Die Partikelgrößen wurden mittels Laserbeugung in einem Partikelgrößenanalysator gemessen. Durch die Verkleinerung der Partikeldurchmesser wird die Oberflächenenergie erhöht, welche die zentrale Triebkraft beim Sinterprozess ist.

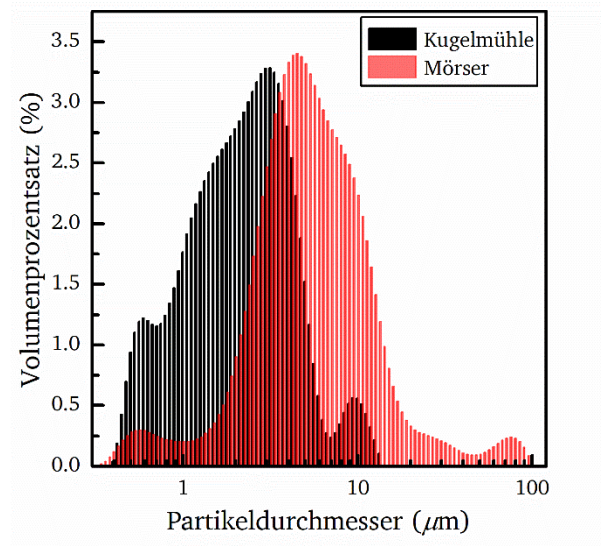


Abbildung 25: Vergleich der Partikelgrößen nach Mahlen der Pulver in der Kugelmühle und manuell in einem Mörser.

Zusätzlich zur Pulverpräparation wurde auch der Sinterprozess angepasst und optimiert. Da der Sinterprozess grundsätzlich durch Diffusion abläuft, wird eine höhere Dichte bei längeren Sinterprozessen erwartet. Im Falle von SMO hat sich jedoch gezeigt, dass ein Target mit höherer Dichte bei kürzeren und schnelleren Sinterprozessen erreicht werden kann.

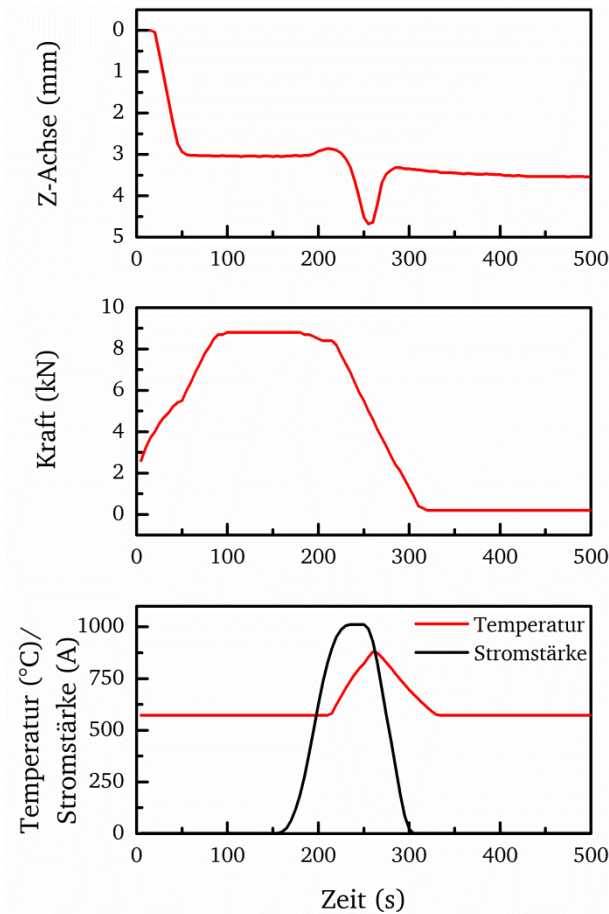


Abbildung 26: FAST-Sinterprozess für SMO, die Verdichtung über die Z-Achsen-Bewegung ist oben dargestellt, die auf das Pulver wirkende Kraft in der Mitte und die Sintertemperatur sowie die verwendete Stromstärke unten.

Die Verdichtung des SMO-Pulvers mit FAST läuft in etwa 2,5 Minuten ab, vor Beginn der Heizperiode wird die Matrice in der Vakuumkammer eingespannt, und diese auf einen Druck von etwa 10-30 Torr gepumpt. Eine uniaxiale Kraft von 8,8 kN wird auf die Matrice aufgebracht und der Weg der Pressstempel bzw. der Elektroden wird gemessen. Durch das Aufbringen der Kraft wird das Probenpulver gepresst und die Dicke nimmt um ca. 3 mm ab. Die Temperatur wird an der Oberfläche der Graphitmatrice mit einem Pyrometer durch ein Fenster in der Vakuumkammer gemessen. Die Probe wird mit einem Strom von 1000 A bei 3,5 V mit einer Heizrate von 500 K/min auf 900 °C geheizt. Sobald die maximale Temperatur erreicht ist, wird der Strom abgeschaltet, die uniaxiale Kraft von der Probe entfernt und die Probe im Vakuum abgekühlt. In Abbildung 26 oben zeigt die Verschiebung der Z-Achse kurz nach dem Start der Heizperiode eine negative Bewegung aufgrund von thermischer Ausdehnung. Der tatsächliche Sintervorgang von SMO beginnt bei einer Temperatur von ca. 650 °C und geht mit der Schrumpfung der Probe einher.

Die Dichte der mit diesem Prozess hergestellten SMO-Targets entspricht etwa 96 % der theoretischen Dichte. Dafür wurden die Proben geometrisch vermessen und gewogen, um Volumen bzw. Dichte zu berechnen. Die Phasenanalyse des gesinterten Targets ist in Abbildung 27 dargestellt. Die hergestellte Keramik weist neben den Reflexen der SrMoO_4 -Phase keine

weiteren Phasen auf. Alle weiteren hergestellten SMO-Targets zeigen die gleichen physikalischen und chemischen Eigenschaften.

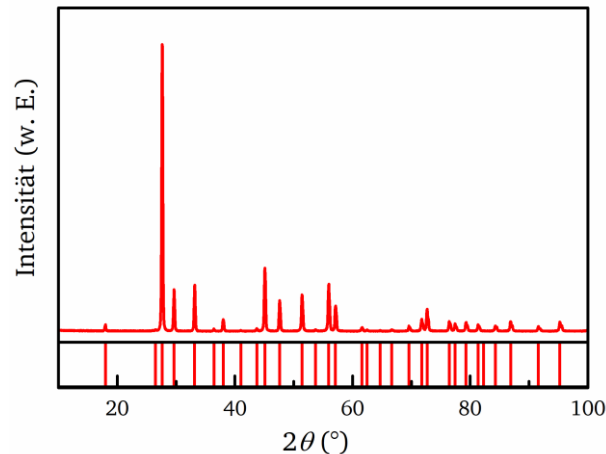


Abbildung 27: Röntgendiffraktogramm für ein gesintertes SMO-Target mit einer Dichte von ca. 96% (oben), Referenz Daten (unten) [74].

Durch die Reduzierung der Partikelgröße im SMO-Pulver wird nicht nur die Oberflächenenergie, und damit die Triebkraft während des Sintervorgangs erhöht, sondern auch die finale Korngröße beeinflusst. Aufgrund der geringen Partikelgröße, der hohen Heizraten und kurzen Sinterzeiten ist die Korngröße der gesinterten SMO-Targets geringer. Bei den zuvor hergestellten SMO-Targets wurden die Pulver im Mörtel gemahlen, wodurch die Ausgangspartikelgröße größer war. Dadurch ist die Triebkraft beim Sintern geringer. Zusätzlich wurde bei diesen Pulvern die Sinterzeit länger und die Heizraten geringer gewählt, was zu einem zusätzlichen Kornwachstum geführt hat.

Aufgrund der kleineren Körner der Pulvermühlen gemahlenen SMO-Pulver, wurde beim Sintern eine höhere Dichte erreicht, da die Anzahl und die Größe der Poren geringer sind. Durch die geringere Porosität ist die Dichte der Targets aus Pulvern mit kleineren Partikeln höher [75].

4.1.2. Herstellung $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ -Targets

Die Pulver für die BST-Targets wurden ebenfalls über die Festkörpersyntheseroute hergestellt und mit FAST gesintert. Der Sinterprozess für BST ist in Abbildung 28 dargestellt. Im Vergleich zur Herstellung von SMO-Targets muss BST über einen längeren Zeitraum bei hohen Temperaturen gehalten werden, um hohe Dichten zu erhalten. Die uniaxiale Kraft wird zum Pressen des Pulvers direkt nach dem Pumpen der Kammer aufgebracht. Die Z-Achse verschiebt sich durch die Kraft um 3,2 mm. Nach dem Aufbringen der Kraft wird der Sinterprozess gestartet und die Probe mit einer Heizrate von 150 K/min auf 1.150 °C geheizt und für 10 Minuten gehalten. Die Verdichtung des Pulvers startet bei einer Temperatur von etwa 950 °C und verläuft deutlich langsamer im Vergleich zu SMO. Nach der Haltezeit wird die Kraft direkt von der Probe genommen und die Probe im Vakuum abgekühlt. Die gesinterten BST-Targets haben eine Dichte von ca. 97 % im Vergleich zur Röntgendichte.

Für den Sinterprozess ist es wichtig, die Kraft, die auf die Probe wirkt, unmittelbar nach dem Beenden des Heizvorgangs zu entfernen. Durch die hohen Heiz- und Kühlraten kommt es zu

Verspannungen in den keramischen Targets, und die aufgebrachte Kraft während des Abkühlens verstärkt diese. Würde die Kraft nach dem Sinterprozess nicht entfernt, zerbricht das Target.

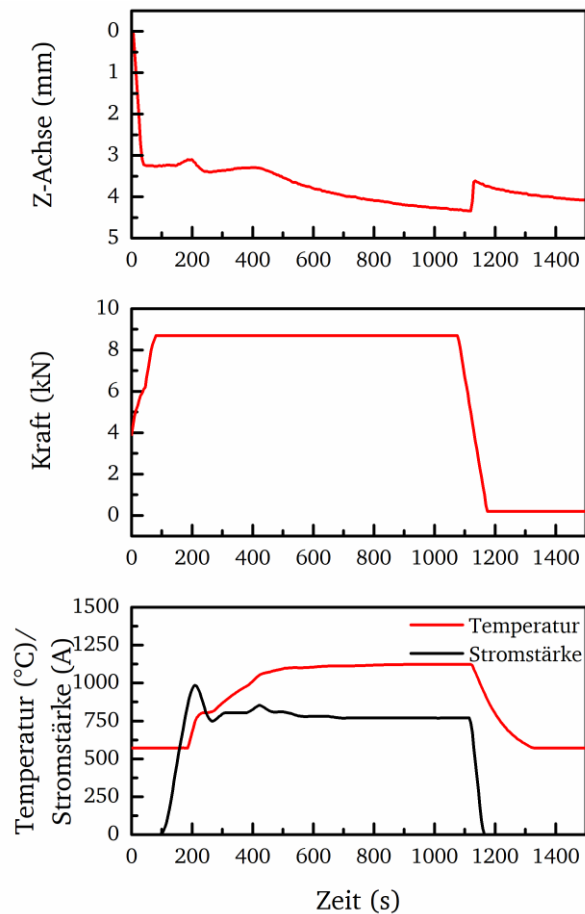


Abbildung 28: FAST-Sinterprozess für BST, die Verdichtung über die Z-Achsen-Bewegung ist oben dargestellt, die auf das Pulver wirkende Kraft in der Mitte und die Sintertemperatur sowie die verwendete Stromstärke unten.

Das Röntgendiffraktogramm für ein gesintertes stöchiometrisches $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ -Target in Abbildung 29 zeigt keine Fremdphasen. Für die Herstellung von dünnen Schichten mit gepulster Laserablation ist die Phasenreinheit nicht ausschlaggebend. Die wichtigen Parameter sind eine hohe Dichte und eine genaue Stöchiometrie.

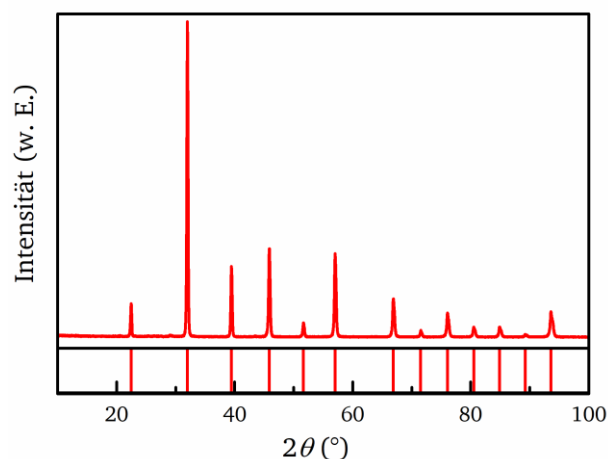


Abbildung 29: Röntgendiffraktogramm für ein gesintertes BST-Target mit einer Dichte von ca. 97% (oben), Referenz Daten (unten) [76].

4.1.3. Untersuchung der Sauerstoff-Stöchiometrie in BST-Targets

Durch den Sinterprozess in der Kohlenstoffmatrize im Vakuum, verändert sich die Sauerstoff-Stöchiometrie im BST-Target. Das BST-Pulver zeigt nach dem Kalzinieren und Mahlen eine weiße Farbe. Nach dem Sintern sind die Targets dunkelgrau bis schwarz, was auf Sauerstoffleerstellen hinweist. Für BST ist die Reduktion ein Nachteil, da die BST-Schicht für eine gute elektrische Performanz die höchstmögliche Sauerstoffkonzentration aufweisen muss [77, 78].

Für die Untersuchung des Einflusses des Sauerstoffgehalts in den BST-Targets auf die elektrische Performanz der Varaktoren, wurden im Rahmen eines Laborpraktikums von Herrn Christian Lampa, je zwei identische Targets mit gleicher Stöchiometrie über die gleiche Syntheseroute hergestellt [73]. Jeweils eines dieser beiden BST-Targets wurde im Anschluss in erhöhter Sauerstoffatmosphäre geglüht. Für diese Probenserie wurden insgesamt 14 Targets mit sieben unterschiedlichen Stöchiometrien hergestellt. Dabei unterscheiden sich die BST-Targets in der Titankonzentration, das Strontium- zu Barium-Verhältnis ist für alle BST-Targets identisch.

Tabelle 2: Hergestellte BST-Targets zur Untersuchung des Sauerstoffeinflusses im Target auf die elektrische Performanz der Varaktoren.

Stöchiometrie	Nicht Geglüht	In Sauerstoff geglüht
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_{3\pm\delta}$	✓	✓
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.94}\text{O}_{3\pm\delta}$	✓	✓
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.97}\text{O}_{3\pm\delta}$	✓	✓
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_{3\pm\delta}$	✓	✓
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{1.03}\text{O}_{3\pm\delta}$	✓	✓
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{1.07}\text{O}_{3\pm\delta}$	✓	✓
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{1.1}\text{O}_{3\pm\delta}$	✓	✓

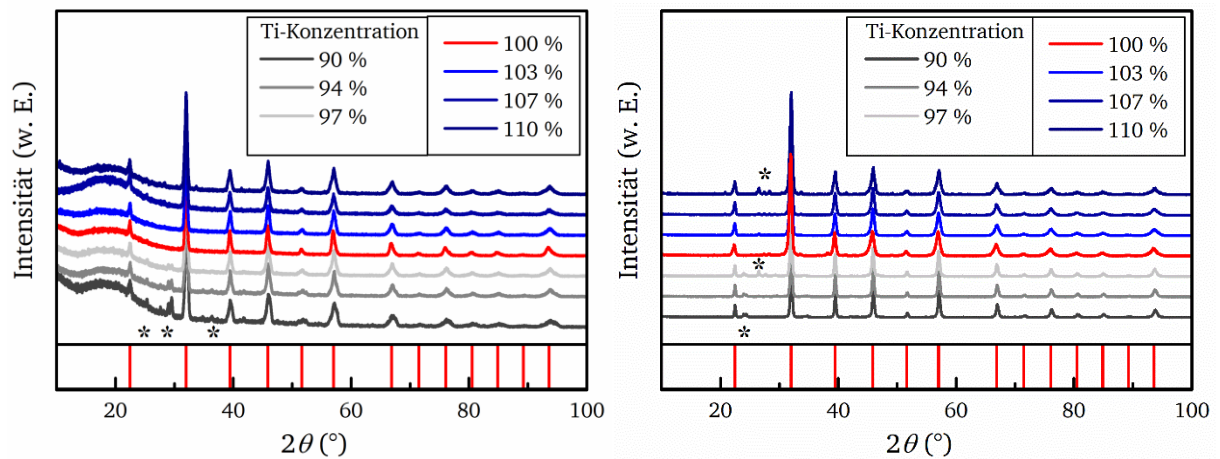


Abbildung 30: Röntgendiffraktogramme der BST-Pulver nach dem Kalzinieren für alle Stöchiometrien (links) und der gesinterten Targets (rechts), der amorphe Untergrund stammt vom Kunststoff-Probenhalter, die Fremdphasen sind mit * gekennzeichnet.

In Abbildung 30 ist die Phasenanalyse der synthetisierten BST-Pulver gezeigt. Für die Targets mit Titanmangel zeigen sich Fremdphasen. Die Reflexe der Fremdphasen lassen sich den nicht vollständig reagierten Ausgangsstoffen SrCO_3 , BaCO_3 und TiO_2 zuordnen. Für die Targets mit Titanüberschuss zeigt der Sinterprozess einen anderen Verlauf im Vergleich mit den Proben mit Titanmangel. Für die Proben mit einem Titangehalt von weniger als 100 % beginnt die Verdichtung des Pulvers bei deutlich niedrigeren Temperaturen. Dies lässt sich auf die nicht vollständig reagierten Ausgangsprodukte zurückführen. So kommt es bereits bei niedrigeren Temperaturen zu chemischen Reaktionen zwischen den verbleibenden Ausgangsprodukten, die die Verdichtung des Pulvers, durch zusätzliche Energie aus den Reaktionen, begünstigen, siehe Abbildung 31.

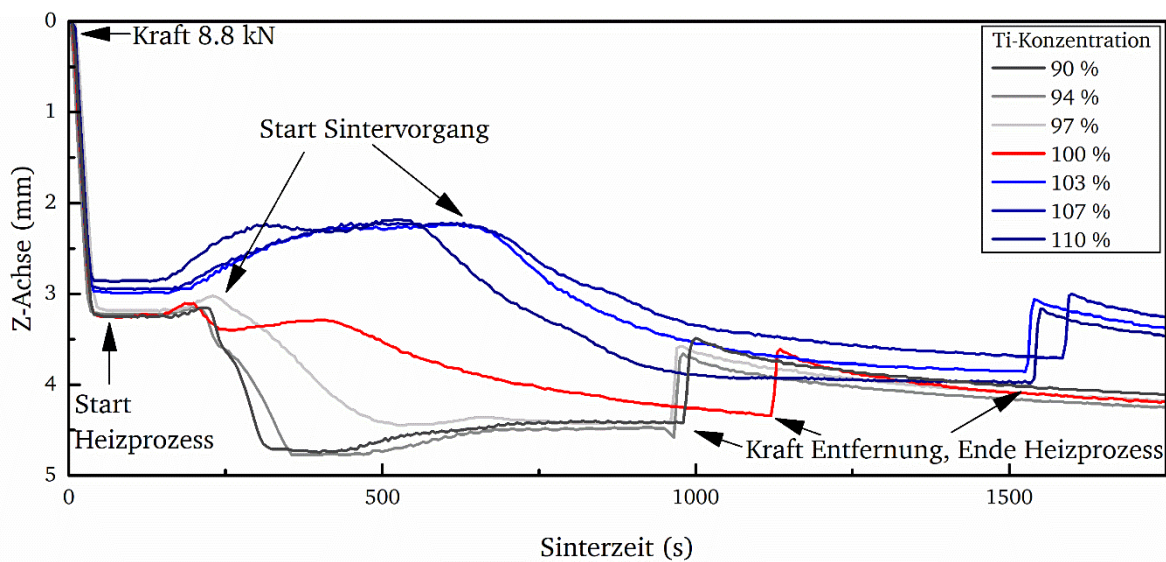


Abbildung 31: Z-Achsen-Verschiebung beim FAST-Sintervorgang in Abhängigkeit der Zeit für verschiedene Ti-Konzentrationen im BST.

Die Phasenanalyse der gesinterten Targets zeigt für alle nicht stöchiometrischen Targets Fremdphasen. Dabei handelt es sich bei den Titanunterstöchiometrischen Targets um Barium- und Strontiumreiche Phasen, während es sich bei den überstöchiometrischen Targets um Titanreiche Phasen handelt. Demnach wird die Stöchiometrie nicht nur durch Defekte, sondern auch durch die Bildung weiterer Phasen ausgeglichen. Dabei nimmt die Intensität der Fremdphasen im Röntgendiffraktogramm mit dem Grad der Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung zu. Das Glühen der Targets im Sauerstofffluss hat keine weitere Veränderung der Phasenzusammensetzung im Target ergeben, lediglich die Farbe der Targets hat sich von Dunkelgrau bis Schwarz zu Hellgrau bis Weiß verändert. Diese Farbveränderung ist durch Sauerstoffleerstellen zu erklären, die Farbzentren bilden, welche die Farbe der Targets beeinflussen.

4.2. Wachstum von Heterostrukturen

Die Steigerung der elektrischen Performanz der Volloxid-Varaktoren war das Kernziel dieser Arbeit. In Hinblick auf die Verbesserung der einzelnen Kennwerte wurde der Volloxid-Varaktor modelliert und die Varaktor-Parameter variiert, um eine höhere Performanz zu erreichen. Daraus hat sich ergeben, dass Elektroden mit einer größeren Schichtdicke einen höheren Wert für die Mikrowellenverluste bedeuten [29]. Grund dafür ist die Überschreitung der kritischen Eindringtiefe des elektrischen Wechselfeldes (engl. skin depth), einhergehend mit der Verringerung des Serienwiderstandes. Der Stromverdrängung oder Skin-Tiefen-Effekt (δ) bewirkt eine Konzentration des Wechselstroms in Oberflächennähe der Elektrode und nimmt mit steigender Frequenz zu. Dadurch wird die Skin-Tiefe kleiner [17]:

$$\delta = \sqrt{\frac{2\rho}{\omega\mu}} \quad (27)$$

Dabei ist ρ die elektrische Leitfähigkeit der Elektrode, ω die Winkelfrequenz und μ die Permeabilität des Elektrodenmaterials. Mit der Annahme der elektrischen Leitfähigkeit für SMO-Schichten mit großen Schichtdicken von $40 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ kann die Eindringtiefe des elektrischen Feldes bestimmt werden, siehe Tabelle 3.

Tabelle 3: Eindringtiefe des elektrischen Feldes in Abhängigkeit der Frequenz mit einer angenommenen SMO-Leitfähigkeit von $40 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ [26].

Frequenz f (GHz)	0,45	1	2, 7	4	6	8
Skin-Tiefe δ (μm)	15,0	10,1	6, 1	5, 0	4, 1	3, 6

Durch die hohen Ströme in der Elektrode, die die ohmschen Verluste erhöhen, sollte die Elektrodendicke 3-bis 5- mal größer sein als die theoretische Eindringtiefe [17]. Für den Fall dünnerer Elektroden dringt das elektrische Feld in das verwendete Substrat ein, was bei der Verlustbetrachtung mitberücksichtigt werden muss.

Die Untersuchung unterschiedlicher SMO-Elektrodendicken wurde von Herrn Patrick Salg durchgeführt, und führte zu einer gemeinsamen Publikation [26].

Tabelle 4: Wachstumsparameter zur Herstellung von Varaktor-Heterostrukturen mit 5 μm dicken Bodenelektroden

Material	Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	Fluenz (J/cm^2)	Laserfrequenz (Hz)	Atmosphäre
SrTiO_3 Buffer	630	1	2	Vakuum
SrMoO_3	630	0,6	10	30 mTorr Argon
SrTiO_3 Barriere	630	1	2	Vakuum
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$	630	0,6	4	8 mTorr Sauerstoff

Die Steigerung der Performanz wurde mit einer epitaktischen SMO-Bodenelektrode mit einer Schichtdicke von 5 μm erreicht. Die Heterostrukturen mit BST-Schichtdicken von 50 nm und 100 nm wurden auf GSO-(110)-Substraten hergestellt. Die Wachstumsparameter der einzelnen Schichten sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Die Topelektroden wurden durch Sputtern von Gold und Platin sowie galvanischem Wachsen aufgebracht und abschließend durch einen Photolithographie-Prozess mit Ionenstrahlätzen strukturiert.

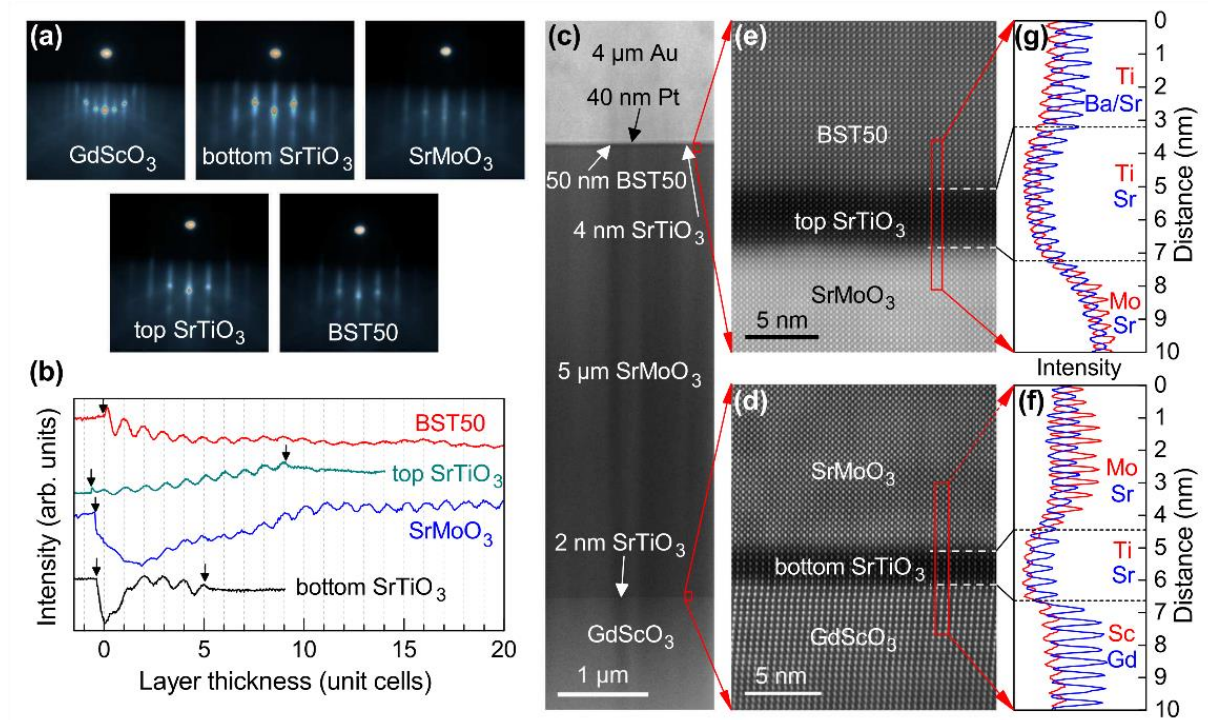


Abbildung 32: (a) RHEED-Beugungsbilder der einzelnen Schichten und (b) Wachstums-Oszillationen des gebeugten Elektronenstrahls, die Pfeile zeigen Start und Ende der Abscheidung. (c) HAADF-STEM-Bild der Varaktor-Heterostruktur, (d) und (e) hochauflöste HAADF-STEM-Bilder mit Intensitätsprofilen der Elemente an den Grenzflächen der Heterostruktur [26].

Das Wachstum der Bodenelektrode zeigt epitaktisches Monolagen-Wachstum, was anhand der RHEED-Beugungsbilder und der SMO-RHEED-Wachstumsoszillationen zu erkennen ist (Abbildung 32 (b)). Zusätzlich wurde eine Querschnittsaufnahme mit einem Transmissionselektronenmikroskop angefertigt. Die hochauflösten HAADF-STEM-Bilder der

Grenzflächen zeigen atomar scharfe Grenzflächen zwischen den einzelnen Schichten und die Anordnung der Atome in defektfreien Kristallebenen.

Die Röntgenanalyse dieser Heterostrukturen zeigt Laue-Oszillationen für BST in der 2θ - ω Messung um den GSO-220-Reflex. Laue-Oszillationen für SMO können aufgrund der Schichtdicke von $5\ \mu\text{m}$ und der damit kleinen Periode nicht aufgelöst werden. Die maximale Intensität der SMO 002 Reflexion übersteigt die Intensität des Substrats, was die Schichtdicke verdeutlicht. Die Rocking-Kurven der SMO-002- und BST-002-Reflexe, sowie des GSO-220-Reflexes zeigen eine Reflexbreite bei halber Intensität (FWHM) von $0,008^\circ$. Der geringe Intensitätshintergrund der ω -Messungen verdeutlicht die Kristallqualität. Die Messung des reziproken Raums zeigt die epitaktische Beziehung zwischen Substrat und Varaktor-Heterostruktur für die $5\ \mu\text{m}$ dicke Bodenelektrode. Diese ist epitaktisch auf dem Substrat aufgewachsen und nicht relaxiert. Normalerweise relaxieren dünne Schichten aufgrund der wachsenden epitaktischen Spannung ab einer kritischen Schichtdicke, welche im Bereich von bis zu einigen zehn Nanometern liegt. Dennoch zeigt die RSM-Messung eine epitaktische Beziehung mit einem leicht größeren c -Achsen-Gitterparameter ($3,989\ \text{\AA}$) im Vergleich zum keramischen Einkristall ($3,975\ \text{\AA}$).

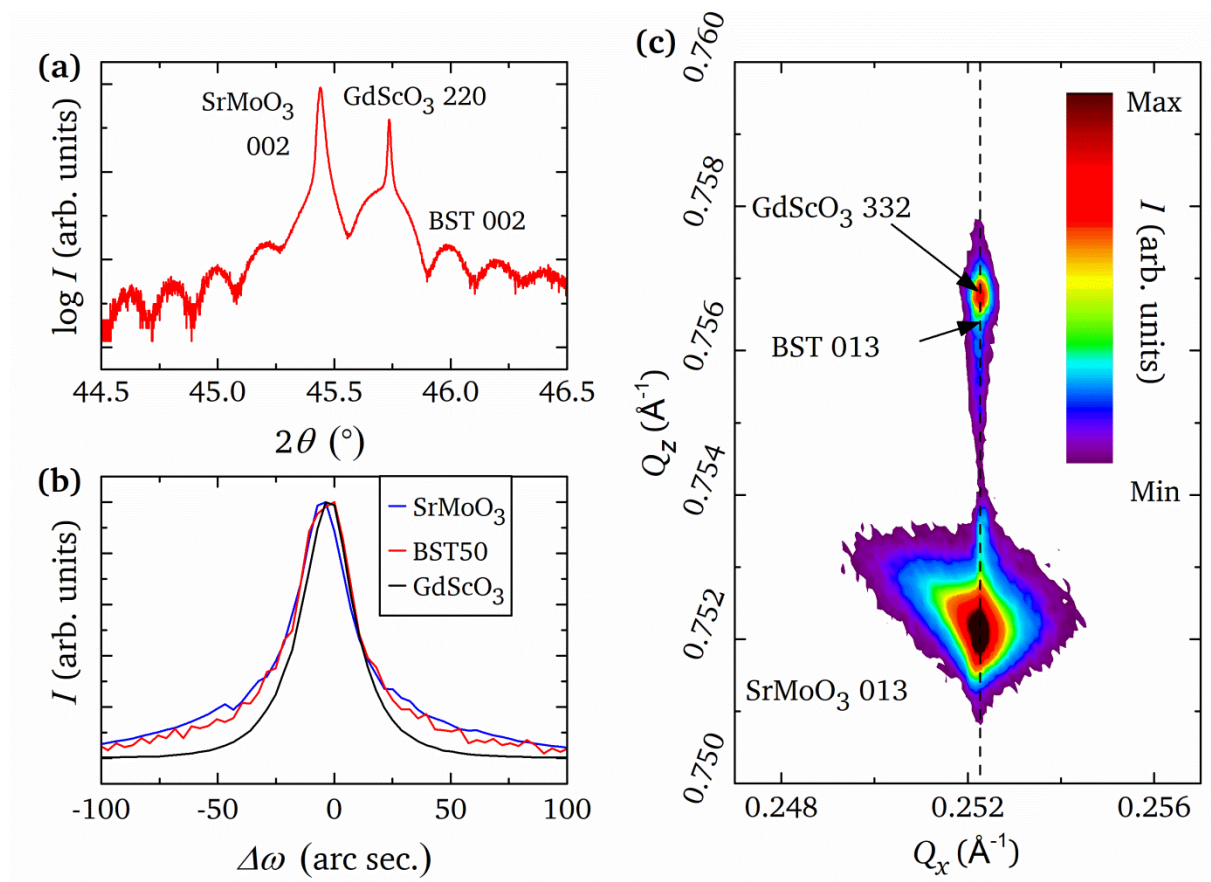


Abbildung 33: XRD Heterostruktur mit $5\ \mu\text{m}$ SMO-Bodenelektrode, (a) $2\theta/\omega$ -Messung der Umgebung des GSO-220-Reflexes, (b) Rocking-Kurven SMO-002, BST-002 und GSO-220, (c) RSM um den GSO-332-Reflex.

Die Physik hinter der Möglichkeit, SMO weit über die kritische Schichtdicke hinaus zu wachsen, ist in der Eigenschaft der Perowskite begründet. Durch ihre Fähigkeit die Gitterparameter durch das Kationenverhältnis zu verändern, können die PLD-Parameter zur Dünnschichtherstellung so gewählt werden, dass ein kontinuierlicher Materialflux mit der passenden Kationenstöchiometrie am Substrat ankommt. Durch diese unterschiedliche Kationenstöchiometrie kann das Kristallgitter die epitaktischen Spannungen kompensieren und über die kritische Schichtdicke hinausgewachsen werden. Zur Bestimmung der Kationenstöchiometrie von SMO wurden Photoelektronen-Spektroskopie-Messungen (XPS) von vier unterschiedlichen SMO-Proben an 20 unterschiedlichen Positionen durchgeführt und analysiert (Abbildung 34). Die Position und die Form der Peaks der XPS-Messungen aller Emissionen entsprachen der zuvor veröffentlichter SrMoO_3 -Schichten [79]. Dabei ergab die Analyse des Kationenverhältnisses von Strontium und Barium eine Durchschnittskonzentration von 51,6 % Strontium und 48,4 % Molybdän (Mittelwert plus dreifache Standardabweichung ≈ 1). Dies bedeutet einen Strontiumüberschuss in den Schichten, was mit dem gemessenen c -Achsen-Gitterparameter einhergeht. Der Gitterparameter nimmt aufgrund des größeren Ionenradius von Strontium einen größeren Wert an, als der theoretisch mit einem Poisson-Verhältnis von 0,271 berechnete [80].

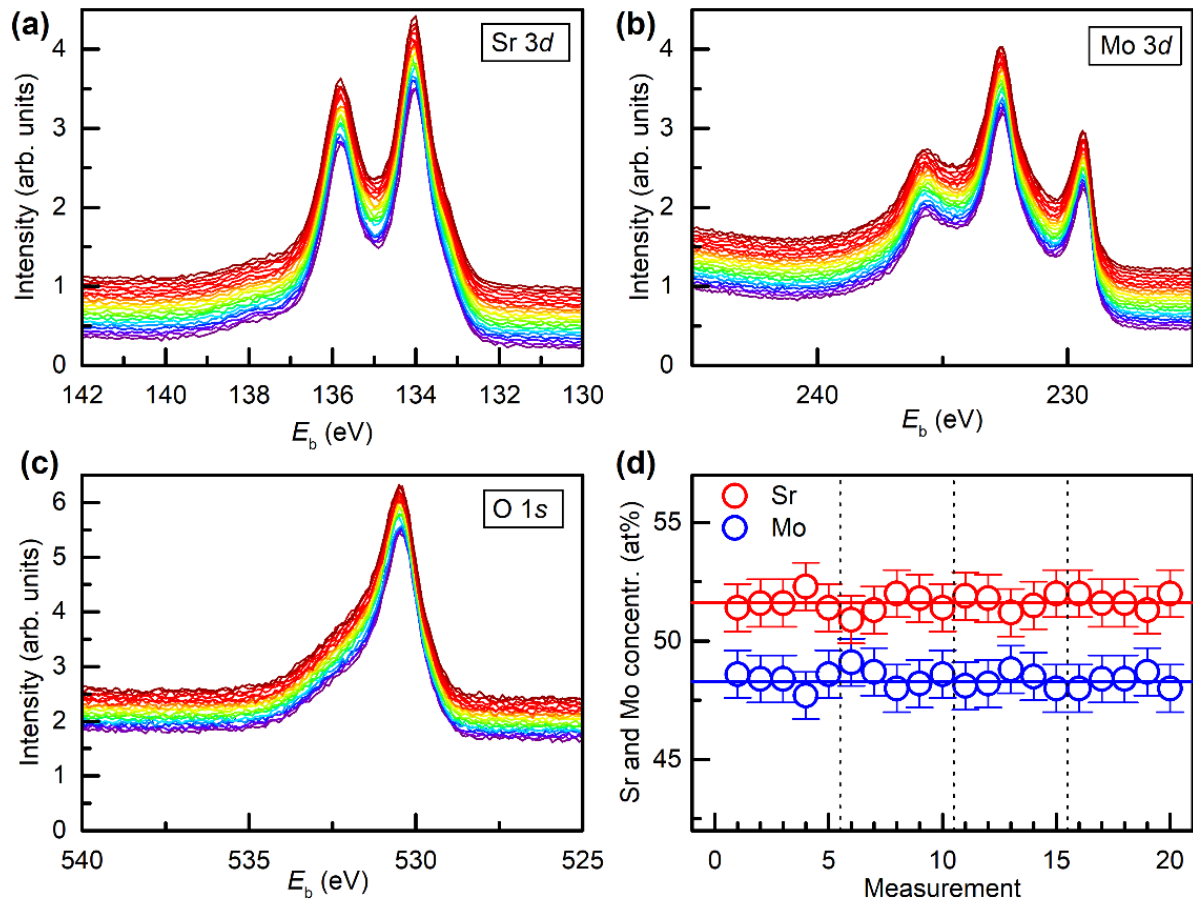


Abbildung 34: XPS-Spektren für (a) $\text{Sr}3d$, (b) $\text{Mo}3d$, (c) $\text{O}1s$ und (d) relative atomare Konzentration von Strontium und Molybdän gemessen an 20 unterschiedlichen Positionen von vier SrMoO_3 -Proben, die mit PLD hergestellt wurden.

Die Messungen der elektrischen Performanz der Varaktor-Heterostrukturen mit 50 nm und 100 nm dicken funktionalen Schichten sind in Abbildung 35 dargestellt. Für den Varaktor mit einer nur 50 nm dicken funktionalen BST-Schicht ergibt die Bestimmung der relativen effektiven Permittivität einen Wert von ca. 350. Diese Permittivität inkludiert den geringen Permittivitätswert der nicht steuerbaren STO-Sauerstoffbarriere. Nimmt man für diese STO-Schicht eine Permittivität von 100-150 an, beträgt die Permittivität der 50 nm dünnen BST-Schicht 440 bzw. 395, bei der Berechnung nach einem einfachen Plattenkondensator-Modell mit zwei Dielektrika. Zusätzlich zeigt der Varaktor mit 50 nm dünner BST-Schicht eine hohe Steuerbarkeit von $n(3,7 \text{ V}) = 3,1$, obwohl die STO-Barriere das reale elektrische Feld in der BST-Schicht reduziert.

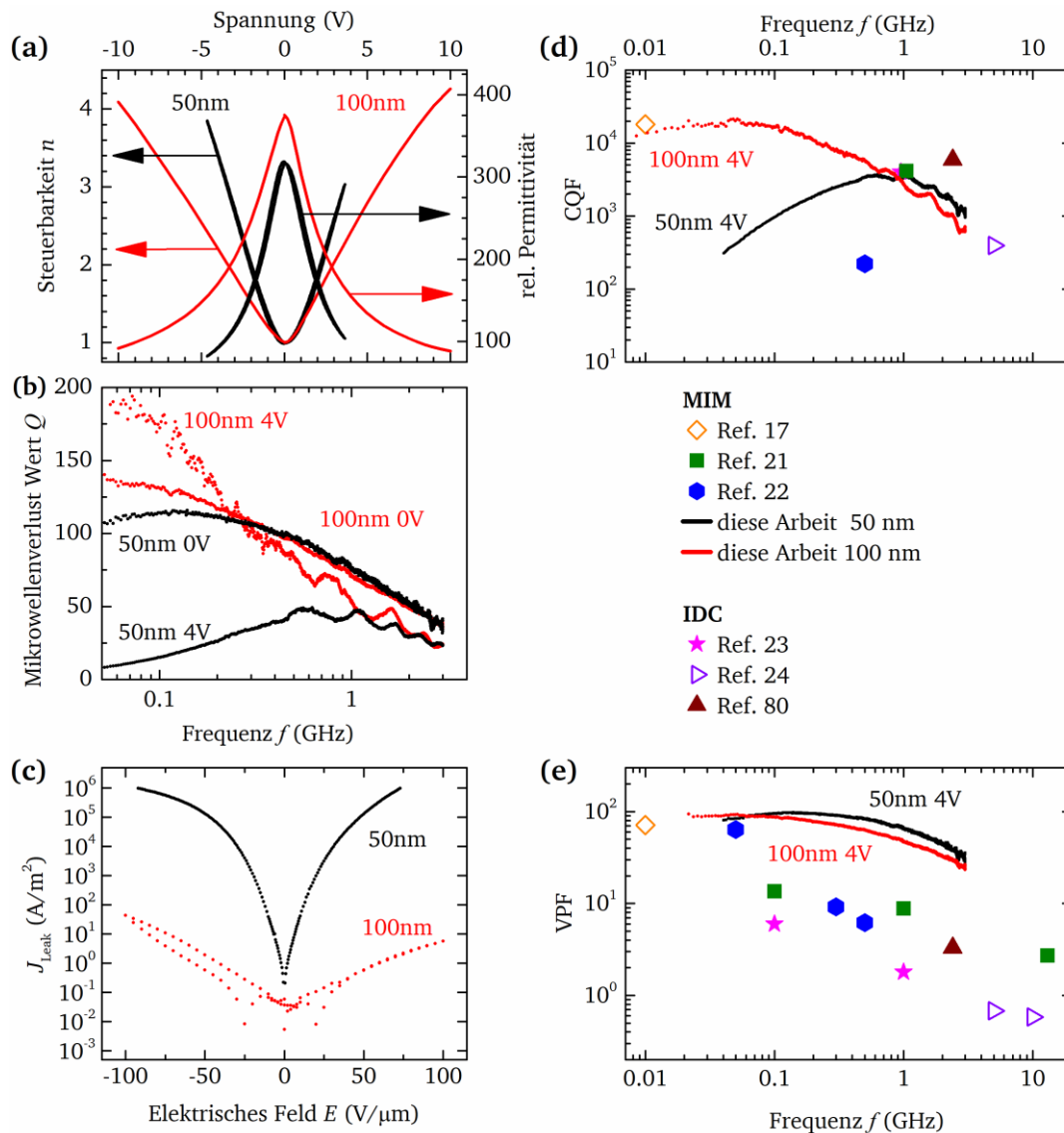


Abbildung 35: (a) Relative Permittivität und Steuerbarkeit in Abhängigkeit der Bias-Spannung, (b) Frequenzabhängigkeit des Q -Werts, (c) Leckstromdichte als Funktion des elektrischen Feldes, (d, e) CQF (englisch Commutation Quality Factor) und VPf (englisch Voltage Performance Factor) in Abhängigkeit der Frequenz [18, 22-25, 81].

Die Mikrowellenverlust Werte (Q) der Varaktoren wurden bis zu einer Frequenz von 3 GHz gemessen. Ohne angelegtem elektrischen Feld (0 V) zeigt die Probe mit 50 nm BST bei 1 GHz einen Wert von 76 bzw. 41 bei 3 GHz. Der Varaktor mit dickerer funktionaler Schicht zeigt $Q(1 \text{ GHz}) = 72$ bzw. $Q(3 \text{ GHz}) = 40$. Dabei dominieren die Verluste in den Elektroden den Q -Wert ab einer Frequenz von ca. 500 MHz [9, 13]. Im Gegensatz zum erwarteten Verlauf ist der Mikrowellenverlust Wert für die 50 nm dünne Probe bei angelegtem elektrischen Feld reduziert, zusätzlich nimmt bei dieser Probe der Mikrowellenverlust Wert bei niedrigeren Frequenzen kontinuierlich ab. Dieses Verhalten ist mit den verhältnismäßig hohen Leckstromdichten verbunden. Aufgrund von Sauerstoffleerstellen kommt es zu dieser hohen Leckstromdichte, da die Probe mit 50 nm dünner BST-Schicht bei geringen Sauerstoffdrücken hergestellt wurde, um die Oxidation der SrMoO_3 -Bodenelektrode zu verhindern [79]. Bei der Probe mit 100 nm BST-Schichtdicke kommt es zu keinem Rückgang des Mikrowellenverlust Wertes bei angelegtem elektrischen Feld, da die Leckstromdichte für diese Probe geringer ist (vergleiche Abbildung 35 c).

Die Performanz von Varaktoren wird in der Literatur mit Commutation Quality Factor (englisch, CQF) verglichen.

Für die SrMoO_3 -Volloxid-Varaktoren mit hohen Steuerbarkeiten und hohen Q -Werten ergibt sich bei einer Bias Spannung von 3,7 V ein CQF-Wert von 3.700 bei 1 GHz bzw. 1.200 bei 3 GHz. Generell gilt ein Varaktor mit einem $\text{CQF} > 2.000$ als Applikationsrelevant [28], für die hier gezeigten Volloxid-Varaktoren ist die Bedingung bis zu einer Frequenz von 2,3 GHz erfüllt.

Der CQF-Wert gilt zwar als Vergleichswert für kapazitive Mikroelektronik Bauteile, er wurde aber hauptsächlich zum Vergleich von Schaltern mit zwei definierten Arbeitsbereichen geschaffen [82]. Der CQF-Wert berücksichtigt jedoch nicht die benötigte Spannung, was den Vergleich von Varaktoren unterschiedlichen Bautyps erschwert. Vor diesem Hintergrund wurde der Spannungs-Performanz-Faktor (VPF) definiert:

$$\text{VPF}(V_b, f) = \frac{n(V_b)}{V_b} Q(0V, f) \quad (28)$$

Bei der Berechnung des VPF werden sowohl Steuerbarkeit (n) und Verluste (Q), aber auch die benötigte Steuerspannung (V_b), die mit der Schichtdicke des Dielektrikums skaliert, berücksichtigt. Der Literaturvergleich (Abbildung 35 e) verdeutlicht, dass SrMoO_3 -Varaktoren aufgrund des einzigartigen Anwendungsbereichs der niedrigen Steuerspannung eine außerordentliche Performanz über einen weiten Frequenzbereich zeigen.

Durch das epitaktische Wachstum von Volloxid-Varaktoren mit SrMoO_3 -Bodenelektroden über die theoretische kritische Dicke von dünnen Schichten hinaus auf 5 μm , wurden applikationsrelevante Varaktoren erreicht. Dabei übersteigt die Performanz dieser Varaktoren im Lithium-Ionen-Batterie-Spannungsbereich alle bisher veröffentlichten Werte und stellt eine Technologie der Zukunft dar.

4.3. Dickenabhängigkeit der funktionalen $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ -Schicht

Die Kapazität eines Varaktors wird sowohl durch die kristallographische Qualität, als auch durch die Dicke des Dielektrikums dieses maßgeblich bestimmt. Die Untersuchung der Dickenabhängigkeit des Dielektrikums stellt einen wichtigen Meilenstein dar, um die Eigenschaften eines Volloxid-Varaktors, speziell die Kapazität, an eine gegebene Anwendung anzupassen. Die Frage, ob es eine kritische Schichtdicke gibt, ab welcher die Funktionalität und die Performanz der Varaktoren beeinträchtigt wird, ist von großer Bedeutung. Zusätzlich wurde die Untersuchung der Dicke zur Verbesserung und Validierung der Modellierung genutzt [29]. Für die Untersuchung der kristallographischen und elektrischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Schichtdicke der dielektrischen BST-Schicht wurden vier Proben mit unterschiedlichen Schichtdicken hergestellt. Diese Studie wurde für zwei unterschiedliche Sauerstoffdrücke durchgeführt. Aufgrund von zu hohen Leckströmen der Proben, die bei 1,8 mTorr Sauerstoff hergestellt wurden, wurde dieses Probenset verworfen. Für diese Untersuchung wurde eine SMO-Schichtdicke von 500 nm gewählt, die dielektrische BST-Schicht mit einer Dicke von 40, 81, 168 und 320 nm gewachsen. Die Schichtdicken wurden mittels RHEED-Wachstumsoszillationen und XRD-Laue-Oszillationen bestimmt. Für diese BST Schichten wurde eine Laserfluenz von $0,65 \text{ J/cm}^2$ bei einer Substrattemperatur von 470°C und einem Sauerstoffdruck von 15 mTorr verwendet. Als Sauerstoffdiffusions-Barriere zwischen SMO und BST wurde $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ mit einer Dicke von zehn Einheitszellen eingesetzt. Die Topkontakte wurden mit einem Photolithografie-Lift-Off-Prozess und Pt/Au-Sputtern aufgebracht und strukturiert.

Abbildung 37 zeigt die RHEED-Oberflächenbeugungsbilder nach Abschluss der SMO-Schicht, nach der Sauerstoffdiffusions-Barriere und nach Abschluss der funktionalen Schicht. Die Beugungsbilder nach Abschluss der SMO-Schichten zeigen für alle Proben, durch linienförmige Beugungsbilder und Intensitäts-Oszillationen während des Wachstums, epitaktisches Monolagen-Wachstum an. Auch die BST-Sauerstoff-Barrieren zeigen vergleichbares epitaktisches Wachstum an. Leichte Unterschiede zwischen den Beugungsbildern sind auf die Einstellung des RHEEDs zurückzuführen, da dieses auf jede einzelne Probe händisch ausgerichtet werden muss.

Nach Abschluss der BST-Abscheidung zeigen die Proben mit Schichtdicken von 40 und 81 nm ebenfalls ein linien- bzw. ellipsenförmiges Beugungsbild an. Dementsprechend wächst die funktionale BST-Schicht für diese Schichtdicken im Monolagen-Wachstumsmodus und weist eine gute Oberflächenqualität auf. Bei der Herstellung von BST-Schichten mit einer größeren Dicke als ca. 81 nm, kommt es zu einer Veränderung des Wachstumsmodus von Monolagen-Wachstum hin zum Stronski-Krastanov-Wachstum und damit zu rauen Oberflächen. Die BST-Schichten mit einer maximalen Schichtdicke von 168 nm und 320 nm zeigen im RHEED-Beugungsbild eine Anhäufung von punktförmigen Reflexen, anstelle von linienförmigen, welche das 3D-Inselwachstum andeuten. Die 81 nm BST-Schicht, welche noch Monolagen-Wachstum zeigte, wurde mit 7.500 Laserpulsen gewachsen. Auch die Schichten, welche dicker gewachsen wurden, zeigen bei einer Dicke von ca. 80 nm bei ca. 8.000 Laserpulsen noch ein linienförmiges Beugungsbild (Abbildung 36). Ab dieser Dicke beginnt eine Transformation des Wachstumsmodus von Monolagen-Wachstum hin zum 3D-Inselwachstum. Das RHEED-Beugungsbild wandelt sich von linienförmigen Reflexen hin zu punktförmigen Reflexen, die

sich mit wachsender Schichtdicke deutlicher herausbilden. Bei der dicksten Probe mit 320 nm ist ein klares Punkte-Beugungsbild zu erkennen, welches das 3D-Inselwachstum darstellt. Auch bei solch dicken Proben, die zu einem späteren Zeitpunkt hergestellt wurden, bildete sich ein solches Beugungsbild aus, das ab einer Schichtdicke von ca. 100 nm die Wachstumsmodus-Transformation anzeigt. Durch die Veränderung des Wachstumsmodus nimmt die Kristallqualität der BST-Schicht ab.

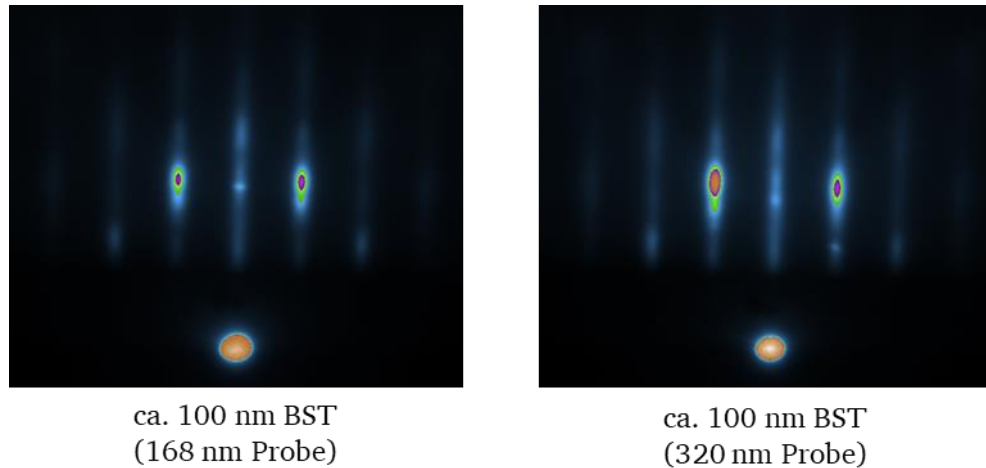


Abbildung 36: RHEED-Beugungsbild bei einer BST-Schichtdicke von ca. 100 nm der Proben mit einer maximalen Schichtdicke von 168 nm (links) und 320 nm (rechts).

Die Röntgenmessungen (Abbildung 38) zeigen ebenfalls diese Veränderung der Kristallqualität. Die Proben mit Schichtdicken von 40 bzw. 81 nm zeigen stark ausgeprägte Laue-Oszillationen für BST und SMO, was ein Indikator für gute Kristallqualität ist. Auch die Messung des reziproken Raums für die 40 nm dicke Probe zeigt scharfe Reflexe und wenig diffuse Streuung. Die Probe mit einer Schichtdicke von 168 nm zeigt auch noch Laue-Oszillationen für BST und SMO, jedoch weit weniger stark ausgeprägt. Die Amplitude der Oszillationen ist, im Vergleich mit den dünneren Proben, geringer. Die Probe mit 320 nm BST zeigt weder Laue-Oszillationen für SMO, noch für BST. Zusätzlich zeigt der BST-002-Reflex eine Schulter bei kleinerem Winkel ($2\theta = 45,22^\circ$). Die Schulter könnte eine Phasentrennung aufgrund der epitaktischen Spannung andeuten. Eine zusätzliche Analyse der Rocking-Kurven der BST-002-Reflexe sowie der Röntgen-Reflektivitäten bestätigt die Vermutung, dass die Kristallqualität mit dickeren funktionalen Schichten abnimmt. Die Rocking-Kurve der 320 nm Probe zeigt einen Doppelreflex, was auf mehrere Kristallite hindeutet. Die allgemeine Verbreiterung der Rocking-Kurven hängt auch mit der Dicke der Schichten zusammen. Bei der Betrachtung der Reflektivitäten fällt die Intensität mit zunehmender Schichtdicke schneller ab. Dies bedeutet eine Zunahme der Oberflächenrauigkeit mit steigender Schichtdicke, was durch die Veränderung des Wachstumsmodus angedeutet wurde.

Anhand der RHEED- und Röntgenmessungen lässt sich eine Abnahme der Kristallqualität mit steigender Schichtdicke beobachten. Der Grund dafür könnte die Abscheidungszeit sein, da alle Proben bei gleichen Depositionskonditionen hergestellt wurden – jedoch die Anzahl der Laserpulse bei gleicher Pulsfrequenz erhöht wurde, um die größere Schichtdicke zu erreichen. Dadurch war die Depositionszeit der dickeren BST-Schichten länger. Aufgrund dessen ist die

Probe länger der Sauerstoffatmosphäre während der BST-Abscheidung ausgesetzt, weshalb eine Oxidation der SMO-Bodenelektrode an der SMO/BST-Grenzfläche wahrscheinlicher ist.

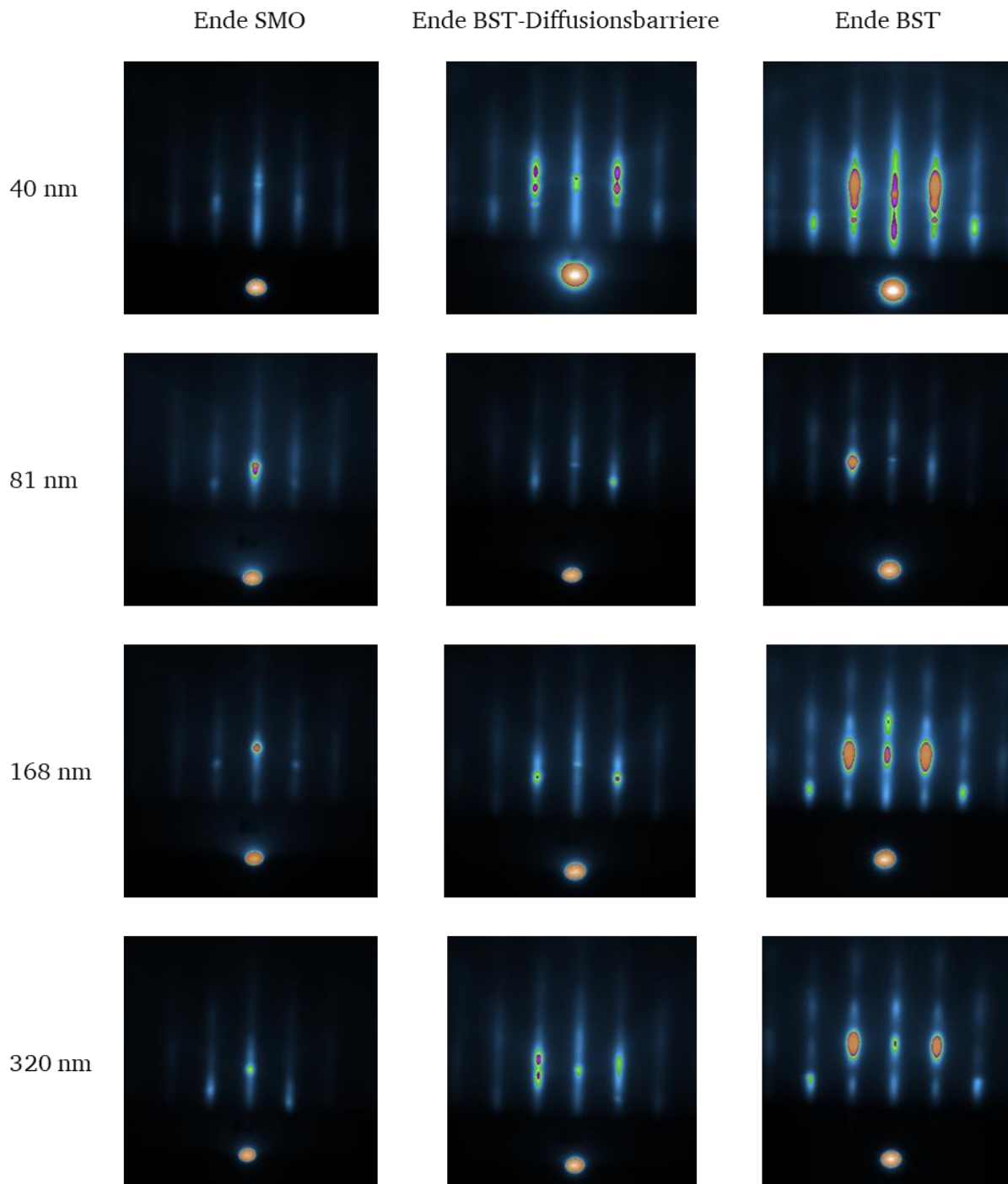


Abbildung 37: RHEED-Oberflächenbild der vier Varaktor-Heterostrukturen mit unterschiedlichen funktionalen BST-Schichtdicken. Ende der SMO-Abscheidung (links), Ende der Sauerstoff-Diffusionsbarriere (Mitte) und Ende der BST-Abscheidung (rechts).

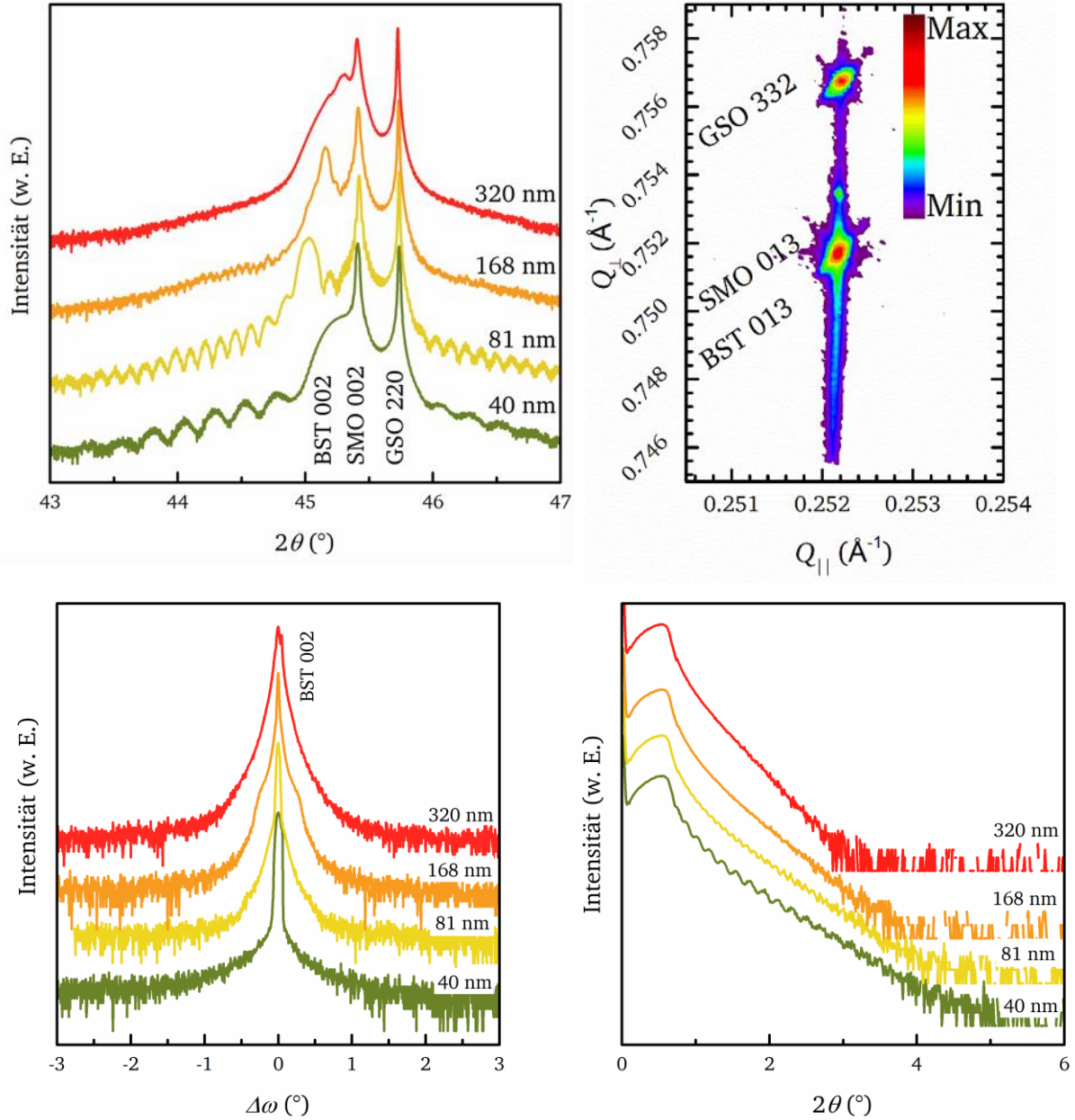


Abbildung 38: $2\theta/\omega$ -Messung um den GSO-220-Reflex für unterschiedliche BST-Schichtdicken (oben links). RSM der Probe mit BST-Schichtdicke von 40 nm (oben rechts). Rocking-Kurven des BST-002-Reflexes der unterschiedlichen Dicken (unten links) sowie Röntgenreflektivitäts-Messungen (unten rechts).

Die Zusammenfassung der Messungen der elektrischen Performanz sind in Abbildung 39 dargestellt. Die Darstellung bezieht sich auf alle Varaktoren mit einem Durchmesser von $20\,\mu\text{m}$, wobei die farbigen Punkte die Durchschnittswerte anzeigen und die grau gepunkteten Linien minimale und maximale Performanz darstellen.

Die Probe mit der dünnsten BST-Schicht (40 nm) weist einen Mikrowellenverlust Wert von 29 (53) im spannungsfreien Zustand (bei angelegter Spannung) auf. Dabei ist die Abweichung vom Durchschnittswert vernachlässigbar gering. Eine höhere Abweichung liegt bei der Permittivität vor, welche einen maximalen Durchschnittswert von 245 aufweist. Die Steuerbarkeit dieser Schicht liegt bei 65 % bei einem elektrischen Feld von $100\,\text{V}/\mu\text{m}$. Die

maximalen und minimalen Werte der Permittivität und der Steuerbarkeit weichen bei positivem elektrischen Feld, im Vergleich zu negativem elektrischen Feld, stärker ab. Der Grund dafür ist die Leckstromdichte, die bei positivem Feld ca. zwei Größenordnungen höher ist als bei negativem.

Die Probe mit einer BST-Dicke von 81 nm zeigt ein ähnliches Verhalten, wobei der Q-Wert mit 19 (40) im spannungsfreien Zustand (unter Spannung) geringer ausfällt. Bei der Permittivität (395) und der Steuerbarkeit (80 %) zeigt diese Probe höhere Werte. Jedoch zeigt diese Probe eine größere Abweichung vom Durchschnittswert bei positivem elektrischen Feld. Auch bei dieser Schichtdicke ist die Leckstromdichte bei positivem elektrischen Feld höher, jedoch nur etwa eine Größenordnung, im Vergleich zum negativen Feld.

Für die Probe mit der BST-Schichtdicke von 168 nm zeigt der Verlauf des Mikrowellenverlust Werts ein anderes Verhalten. Dieser nimmt bei kleinen elektrischen Feldern beider Polaritäten zu, fällt bei größeren Feldern jedoch ab. Dabei zeigt der Q-Wert im spannungsfreien Zustand im Durchschnitt 40, bei einem Feld von $\pm 10 \text{ V}/\mu\text{m}$ ein Maximum von 48 und bei maximalem elektrischem Feld 31. Die maximale Abweichung vom Durchschnitt fällt für diese Probe beim Q-Wert im Vergleich zu den dünneren Proben, größer aus. Eine größere Abweichung zeigt auch die Permittivität, welche ein Maximum bei 378 aufweist. Auch die Steuerbarkeit mit einem Maximum von 76 % zeigt eine deutlich größere Abweichung vom Durchschnittswert. Diese Abweichung liegt jedoch nicht nur bei positivem elektrischen Feld vor, sondern auch bei negativer Polarität. Die Leckstromdichte dieser Probe ist für beide Polaritäten gleich hoch.

Der dicke Varaktor mit 320 nm BST zeigt ebenfalls eine große Abweichung von den Durchschnittswerten für alle vier Messgrößen. Der Q-Wert nimmt bei angelegter Spannung von 90 auf 15 ab. Die Permittivität und die Steuerbarkeit zeigen geringere Werte, im Vergleich mit den dünneren Proben. Die 320 nm Probe zeigt eine maximale Permittivität und Steuerbarkeit von 250 bzw. 71 %. Für negative Polarität zeigt diese Probe die geringste Leckstromdichte, jedoch ist diese bei positiver Polarität um ca. zwei Größenordnungen höher.

Bei der Betrachtung des Q-Wertes, in Abhängigkeit der BST-Schichtdicke, fällt ein unterschiedliches Verhalten der unterschiedlich dicken Proben im Spannungsfreien- und Spannungszustand auf. Während die dünnen Varaktoren (40 nm und 81 nm) eine Zunahme des Q-Wertes bei angelegter Spannung zeigen, nimmt der Q-Wert bei angelegter Spannung der dickeren Varaktoren ab. Dabei zeigt die Probe mit 168 nm BST bei niedrigen Spannungen einen Anstieg des Q-Wertes, welcher bei höheren Spannungen abnimmt. Auf der anderen Seite nimmt der Q-Wert der dicksten Probe bei angelegter Spannung direkt ab.

Die Permittivität und auch die Steuerbarkeit nehmen mit zunehmender Dicke der funktionalen Schichten ab, während die Abweichungen vom Durchschnittswert zunehmen. Lediglich der Leckstrom zeigt einen deutlich höheren Wert für die Probe mit der Schichtdicke von 168 nm. Die erhöhte Abweichung vom Durchschnittswert bei der Steuerbarkeit und der Permittivität lässt sich mit der Leckstromdichte erklären. Bei den Varaktoren mit dünner funktionaler BST-Schicht ist der Leckstrom bei positiver Polarität des elektrischen Feldes ca. zwei Größenordnungen höher im Vergleich zur negativen Polarität. Diese Proben zeigen die größere Abweichung nur bei positiver Polarität. Bei der Probe mit 168 nm BST-Dicke ist der Leckstrom sowohl bei positiver als auch bei negativer Polarität deutlich höher als bei den dünnen Varaktoren. Grund dafür ist die beginnende Oxidation der SMO-Bodenelektrode an der SMO/BST-Grenzfläche. Durch diese Oxidation kommt es zur Transformation des

Wachstumsmodus von Monolagen-Wachstum hin zum 3D-Inselwachstum. Die dadurch höhere Defektkonzentration in der BST-Schicht führt zu einer höheren Leckstromdichte und damit zu einer schlechteren elektrischen Performanz. Dies spiegelt speziell das Verhalten des Mikrowellenverlust Werts wider. Bei der Probe mit 320 nm ist die Abscheidungszeit der BST-Schicht doppelt so lange wie bei der Probe mit halber Schichtdicke. Dadurch ist die Probe länger der Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt, wodurch die Bodenelektrode an der SMO/BST-Grenzfläche weiter oxidiert als bei der 168 nm Dicken Probe. Durch die Oxidation der Bodenelektrode wird die effektive Dicke des Dielektrikums größer, weshalb der Mikrowellenverlust Wert größer und die Steuerbarkeit geringer werden. Die Permittivität nimmt stark ab, da diese nun eine Kombination aus zwei Permittivitäten ist. Zum einen setzt sie sich zusammen aus der Permittivität der BST-Schicht und zum anderen aus der Permittivität der oxidierten SMO-Schicht. Da die Permittivität von SrMoO_4 geringer ist als die von BST, ist die Gesamtpermittivität des Varaktors geringer. Der Leckstrom dieser Probe ist geringer im Vergleich zu den anderen Proben, da die effektive Dicke des Dielektrikums durch die oxidierte SMO-Schicht größer wird und das elektrische Feld im BST geringer ist.

Aus den Ergebnissen dieser Dickenuntersuchung der funktionalen dielektrischen BST-Schicht lässt sich zusammenfassen, dass bei den benutzten Abscheide-Parametern eine kritische Schichtdicke von BST von ca. 100 nm gefunden wurde. Ab dieser Schichtdicke kommt es aufgrund der Oxidation an der SMO/BST-Grenzfläche zu einer Veränderung des Wachstumsmodus, der sowohl die kristallographischen Eigenschaften als auch die elektrische Performanz der Proben mit einer dickeren dielektrischen Schicht negativ beeinflusst. Zusätzlich zur Oxidation der Grenzfläche können die steigenden epitaktischen Spannungen mit größerer Schichtdicke diesen Prozess der Degradierung der Kennzahlen unterstützen.

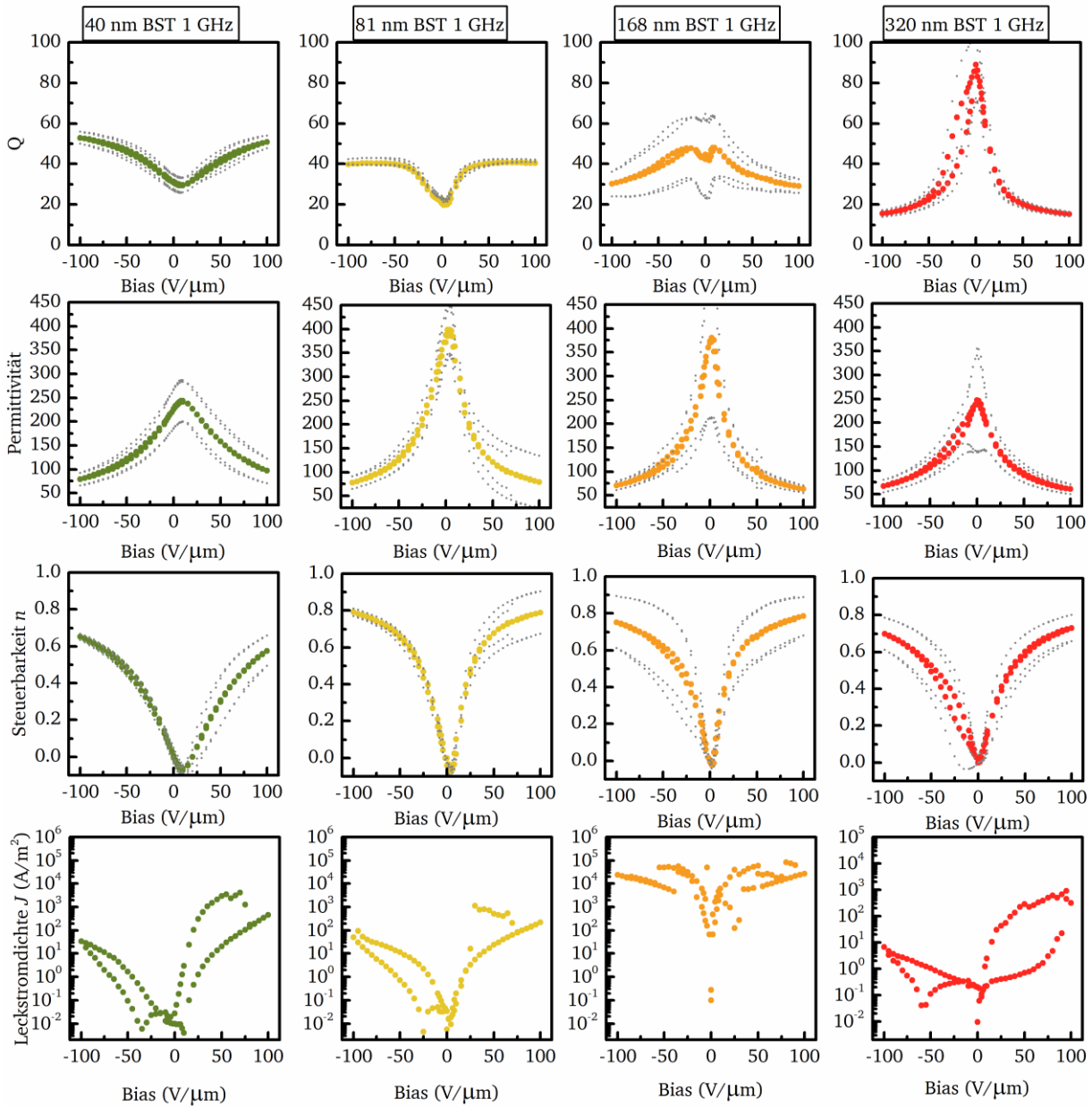


Abbildung 39: Mikrowelleneigenschaften der Varaktoren mit unterschiedlicher BST-Schichtdicke. Die Werte sind über alle Varaktoren mit 20-μm-Elektrorendurchmesser gemittelt. Die grau gepunkteten Linien zeigen Minimum und Maximum an, während die farbigen Punkte die Durchschnittswerte repräsentieren.

4.4. Einfluss der Laserenergie auf $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ Eigenschaften

Die elektrische Performanz (ϵ , Q , τ) von BST ist hauptsächlich von der stöchiometrischen Zusammensetzung abhängig. Bei der Herstellung von dünnen Schichten mit gepulster Laserablation wird das Targetmaterial durch den Laserpuls in den gasförmigen Zustand überführt. Die Laserenergiedichte, die auf das Target trifft, ist ausschlaggebend für die Stöchiometrie des Plasmas und der dünnen Schicht.

Die Untersuchung der Laserenergiedichte für die Abscheidung der dielektrischen Schicht BST wurde bei konstanten SMO-Abscheideparametern durchgeführt. SMO wurde mit einer Laserpulswiederholrate von 10 Hz und einer Laserenergiedichte von $0,88 \text{ J/cm}^2$ bei einem Argondruck von 30 mTorr und einem Fluss von 15 sccm bei einer Substrattemperatur von 650°C gewachsen. Die BST-Schichten wurden bei einem Sauerstoffdruck von 1,8 mTorr und einem Fluss von 1 sccm hergestellt. Die Substrattemperatur wurde dafür auf 630°C eingestellt. Die Laserpulse wurden mit 4 Hz wiederholt und die Laserenergiedichte wurde von $0,27$ bis $1,36 \text{ J/cm}^2$ variiert.

Die BST-RHEED-Beugungsbilder sind in Abbildung 40 dargestellt. Sie zeigen, dass die Laserfluenz von $0,27 \text{ J/cm}^2$ zu gering ist, um ein Monolagen-Wachstum zu erreichen. Bei dieser geringen Laserfluenz, kommt es zu einem Inselwachstum. Gründe dafür können ein zu geringer Materialflux, zu geringe kinetische Energie der herausgelösten Atome oder eine nicht passende Stöchiometrie sein. Mit steigender Laserenergie nimmt die Oberflächenqualität der Heterostrukturen zu, es kommt zu einem Monolagen-Wachstum, was sich in den linienförmigen RHEED-Beugungsbildern und den Intensitäts-Wachstums-Oszillationen widerspiegelt.

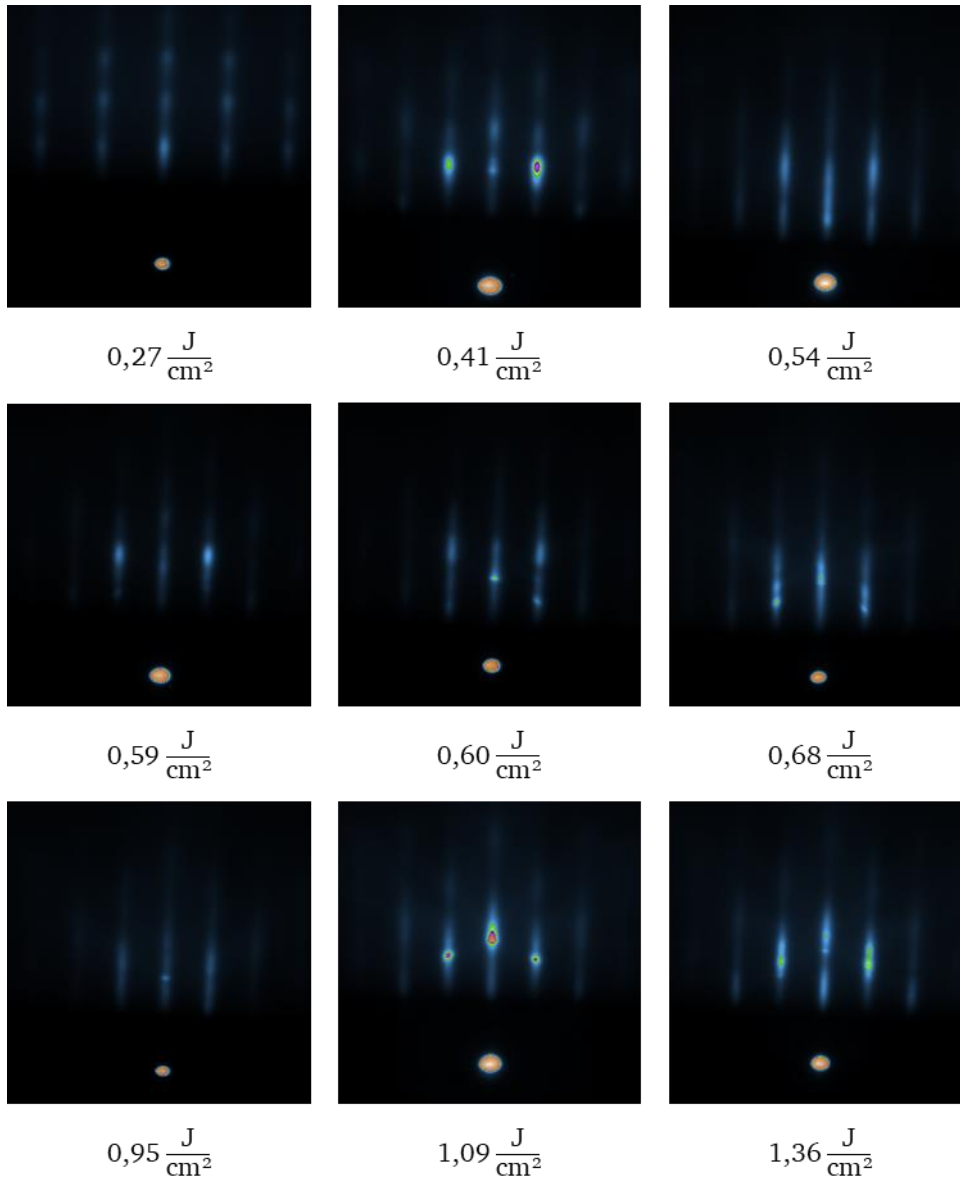


Abbildung 40: RHEED-Beugungsbilder aller Laserenergiedichten nach Abschluss der BST-Abscheidungen.

Die 2θ - ω -XRD-Messung der Varaktor-Heterostrukturen um den GSO-220-Reflex sind in Abbildung 41 dargestellt. Der SMO-002-Reflex zeigt unterschiedliche 2θ -Winkel an, der c-Achsen-Gitterparameter zeigt Abweichungen um den Wert $3,990 \pm 0,005 \text{ \AA}$. Grund dafür könnten leichte Fluktuationen im Herstellungsprozess sein, wie eine größere Standardabweichung der Laserenergie um den eingestellten Wert bei der SMO Abscheidung. Bis auf die Probe, bei der die BST-Schicht mit einer Laserfluenz von $0,27 \text{ J/cm}^2$ hergestellt wurde, zeigen die SMO-Schichten Laue-Oszillationen. Anhand dieser wurde die Schichtdicke der SMO-Schichten für alle Proben auf $500 \pm 50 \text{ nm}$ bestimmt. Die Amplitude der SMO-Laue-Oszillationen nimmt für die Proben mit einer BST-Laserfluenz von $0,41 \text{ J/cm}^2$ und darunter ab. Durch die geringere Laserenergiedichte ist das Wachstum der BST-Schicht schlechter, was zu einer schlechteren Deckung führt und dadurch die SMO-Schicht durch Oxidation negativ beeinflusst. Des Weiteren zeigen die beiden Schichten mit der geringsten Laserfluenz keine Laue-Oszillationen der BST-Schichten, was eine schlechtere BST-Kristallqualität impliziert. Für

die Proben mit höherer Laserfluenz zeigen die Proben Laue-Oszillationen der BST-Schichten. Bei dieser Studie wurde die Anzahl der Laserpulse für die Abscheidung der BST-Schichten konstant gehalten, demnach ist die Periode der BST-Laue-Oszillationen geringer für die Schichten mit höherer Laserenergie. Die höhere Laserenergiedichte führt dazu, dass mehr Material pro Laserpuls aus dem Material herausgelöst wird. Deshalb sind die BST-Schichten mit höherer Laserenergie dicker. Lediglich für die zwei Schichten bei geringer Laserfluenz ($0,41 \text{ J/cm}^2$ und $0,27 \text{ J/cm}^2$) wurde die Laserpulsanzahl während der Herstellung erhöht, da die insitu RHEED-Messungen deutlich zu dünne Schichten impliziert haben. Die BST-Schichtdicken variieren mit der Laserfluenz zwischen ca. 50 nm ($0,27 \text{ J/cm}^2$) und 140 nm ($1,36 \text{ J/cm}^2$).

Neben den unterschiedlichen Schichtdicken zeigen die BST-Schichten auch unterschiedliche absolute Reflexpositionen des BST-002-Reflexes bei unterschiedlicher Laserfluenz. Von der höchsten gewählten Laserfluence ($1,36 \text{ J/cm}^2$), $2\theta = 44,88^\circ$ bis $45,58^\circ$ bei $0,6 \text{ J/cm}^2$. Diese Verschiebung der absoluten Reflexposition bedeutet unterschiedliche c-Achsen-Gitterparameter. Die nach Nelson-Riley berechneten Gitterparameter der BST-c-Achse ist in Abbildung 42 rechts dargestellt. Der BST-Gitterparameter variiert zwischen $3,967 \text{ \AA}$ ($0,68 \text{ J/cm}^2$) und $4,038 \text{ \AA}$ ($1,36 \text{ J/cm}^2$). Damit zeigt der Gitterparameter eine Abhängigkeit von der Laserenergie. Sowohl bei hohen als auch bei niedrigen Laserenergien zeigt der c – Achsen-Gitterparameter einen größeren Wert an. Der Gitterparameter wird durch die Stöchiometrie beeinflusst. Dabei gilt es zu unterscheiden, ob das Barium- zu Strontiumverhältnis unterschiedlich ist, oder ob es zu einer (Ba+Sr):Ti Verschiebung kommt. Zusätzlich kann es, durch die unterschiedlichen Laserenergien und damit der unterschiedlichen kinetischen Energien, der aus dem Target gelösten Atome, auch zu einem Unterschied in der Sauerstoffkonzentration in der BST-Schicht kommen. Durch Sauerstoffleerstellen führt die Coulomb-Abstoßung zu einer Veränderung der c-Achsen-Gitterparameter. Ein ähnliches Verhalten der c – Achsen-Gitterparameter in Abhängigkeit der Depositions-Laserenergie wurde bereits für SrTiO_3 festgestellt [83]. Der kleinste erreichte Gitterparameter bei einer Laserenergiedichte von $0,68 \text{ J/cm}^2$ mit $3,967 \text{ \AA}$ entspricht dem eines perfekt kubischen BST auf GSO (Gitterparameter $3,967 \text{ \AA}$).

Zusätzlich zur Röntgendiffraktometrie wurde die Stöchiometrie der BST-Schichten an der Oberfläche mittels XPS von gemessen und ausgewertet. Die Ergebnisse der Stöchiometrie-Analyse sind in Abbildung 42 links dargestellt. Die Analyse des Barium- zu Strontiumverhältnisses ist aufgrund der Oberflächen-Segregation für Barium und Strontium und der Verwendung von XPS, einer oberflächensensitiven Messmethode, nicht möglich[84, 85]. Deshalb wurden für die Auswertung der Stöchiometrie Barium und Strontium zusammengefasst und in das Verhältnis zum Titan gesetzt. Bei der Betrachtung der Stöchiometrie in Bezug auf das Verhältnis zwischen Barium und Strontium zu Titan, ist ersichtlich, dass es bei niedrigen und hohen Laserfluenzen zu einem Überschuss an Barium und Strontium in der BST-Schicht kommt. Nur im Bereich mittlerer Laserenergiedichten zwischen $0,45 \text{ J/cm}^2$ und $0,8 \text{ J/cm}^2$ liegt ein Verhältnis von nahezu (Ba+Sr):Ti vor. Das gleiche Verhalten zeigen die Gitterparameter in Abhängigkeit der Laserenergie. Im gleichen Bereich mittlerer Laserfluenz liegt die kleinste Einheitszelle mit einem Gitterparameter von $3,967 \text{ \AA}$ vor. Aus kristallographischer und stöchiometrischer Sicht führt eine Laserenergiedichte von ca. $0,65 \text{ J/cm}^2$ zu den qualitativ besten BST-Schichten.

Der c -Achsen-Gitterparameter von $3,967 \text{ \AA}$ entspricht dem pseudokubischen Gitterparameter in der Ebene des Substrats GSO, demnach ist die BST Einheitszelle kubisch. Die kubische Einheitszelle von polykristallinem, keramischem $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BST₅₀) zeigt einen Gitterparameter von $3,947 \text{ \AA}$ [76]. Auf GSO-(110) wird das BST auf dem Gitter des Substrats epitaktisch aufgewachsen, dadurch kommt es zu einer Zugspannung der a - und b -Achsen, damit diese Gitterparameter dem Substrat entsprechen. Diese epitaktische Zugspannung entspricht etwa 0,5 %. Für BST₅₀ würde dies bedeuten, dass durch diese Zugspannung der c -Achsen-Gitterparameter kleiner werden würde, um die Spannungen zu kompensieren. Jedoch zeigt der c -Achsen-Gitterparameter für alle hergestellten Proben einen größeren Wert als $3,947 \text{ \AA}$ an. Grund dafür ist der geringe Sauerstoffdruck, der bei der Synthese der Schichten verwendet wurde. Dieser betrug $p = 1,8 \text{ mTorr}$, demnach weist das BST eine erhöhte Konzentration von Sauerstoffleerstellen auf, welche aufgrund der Coulomb-Abstoßung zu einer größeren Gitterkonstante führt. Zusätzlich zur Abstoßung beeinflusst auch die Kationen-Stöchiometrie den Gitterparameter. Sr^{2+} und Ba^{2+} weisen einen größeren Ionenradius als Ti^{4+} auf, was zu einer Vergrößerung der Einheitszelle führt.

Für die BST-Schichten, die bei geringerer oder höherer Laserenergiedichte hergestellt wurden, zeigt der c -Achsen-Gitterparameter einen größeren Wert. Zusätzlich zeigt die XPS-Messung einen Titanmangel an. Durch den Mangel an Titan, kommt es zu Gitterdefekten, diese werden von Barium und Strontium kompensiert. Da die Ionenradien von Barium und Strontium etwa den doppelten Wert von Titan aufweisen, ist der c -Achsen-Gitterparameter größer. Diese Vergrößerung wird durch die hohe Konzentration an Sauerstoffleerstellen unterstützt.

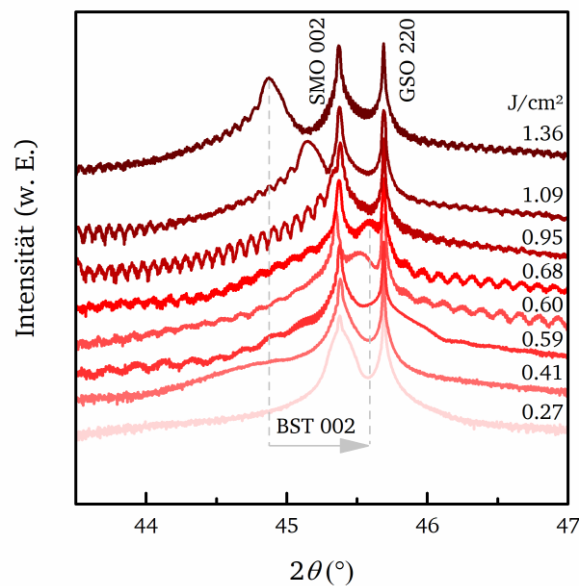


Abbildung 41: 2θ - ω -XRD-Messungen um den GSO-220-Reflex der Varaktor-Heterostrukturen mit unterschiedlicher BST-Laserenergiedichte.

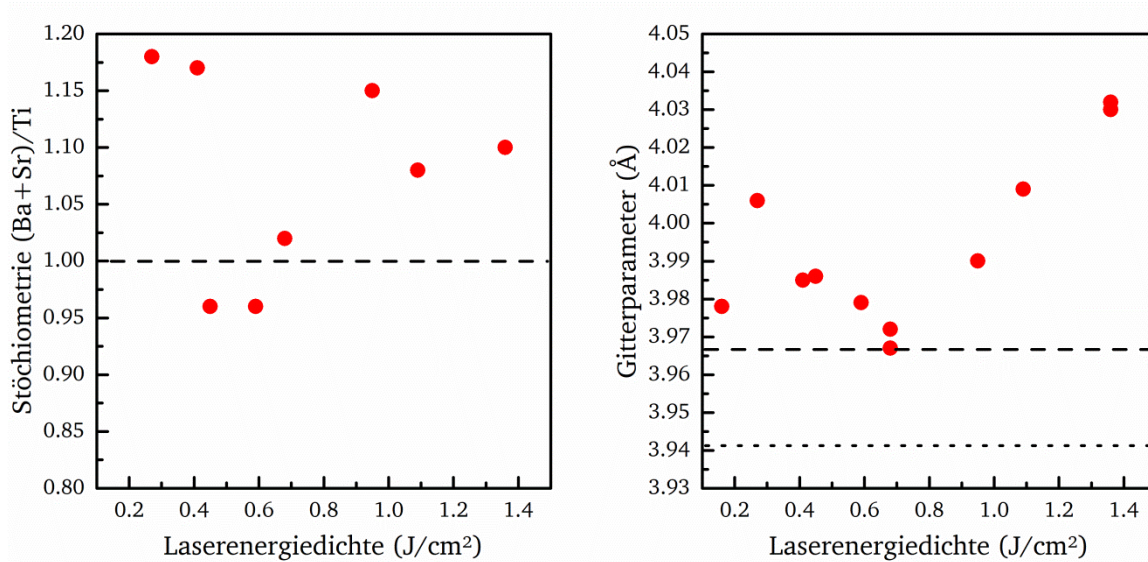


Abbildung 42: Stöchiometrie der BST-Schichten gemessen mit XPS. Die gestrichelte Linie stellt das perfekte stöchiometrische Verhältnis in BST dar (rechts). Analyse der c – Achsen Gitterparameter. Die gestrichelte Linie zeigt den pseudokubischen Gitterparameter von GSO an, während die gepunktete Linie den theoretischen c -Achsen-Gitterparameter eines vollständig sauerstoffgesättigten BST auf GSO anzeigt.

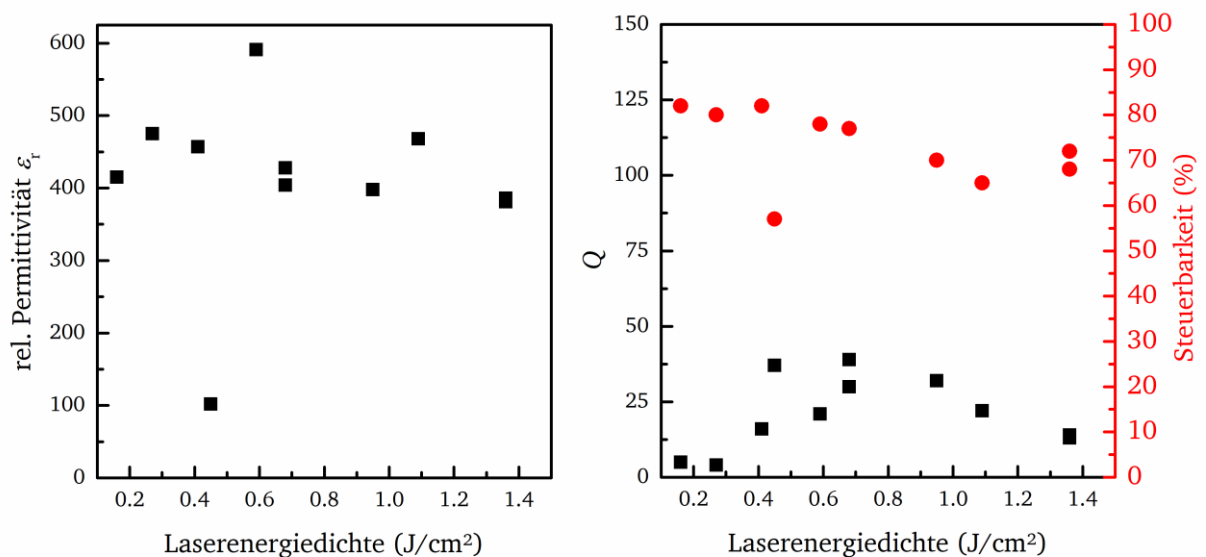


Abbildung 43: Elektrische Performanz über der Laserenergiedichte, Permittivität (links) und Q -Wert in schwarzen Rechtecken und die Steuerbarkeit in roten Punkten (rechts).

Die Betrachtung der elektrischen Performanz (ϵ , Q , τ) der Varaktoren mit BST unterschiedlicher Laserenergiedichten zeigt für die relative Permittivität (Abbildung 43 links) konstant hohe Werte um ca. 450. Für BST auf GSO beträgt die epitaktische Zugspannung 0,5 %, der theoretische Wert der Permittivität für BST unter dieser Spannung liegt bei ca. 400 [86]. Die Abhängigkeit der epitaktischen Spannung auf die elektrische Performanz von BST ist aus der Literatur bekannt [87, 88].

Die Steuerbarkeit der Varaktoren zeigt ein ähnliches Verhalten über der Laserenergiedichte wie die Permittivität. Sie liegt bei konstant hohen Werten von ca. 70 %, nimmt jedoch mit steigender Laserenergie ab. Nur der Q -Wert zeigt eine Abhängigkeit von der verwendeten Laserfluenz. Bei geringen Laserenergien zeigt der Q -Wert geringe Werte. Durch die geringe Laserenergie kommt es zu einer größeren Abweichung von der perfekten Stöchiometrie. Durch den Mangel an Titan kommt es zu O_2 -Leerstellen und dadurch zu einer erhöhten Konzentration an Gitterdefekten in der BST-Schicht, welche die dielektrischen Verluste erhöhen und weshalb der Q -Wert geringer ausfällt. Der gleiche Effekt ist bei hohen Laserenergien zu beobachten.

Die Varaktoren, bei denen die funktionale Schicht bei einer Laserenergie von ca. $0,65 \text{ J/cm}^2$ hergestellt wurde, zeigen höhere Q -Werte. Für diese Varaktoren zeigt die Analyse der Gitterparameter sowohl den kleinsten Wert als auch die geringste Abweichung von der perfekten Stöchiometrie. Durch die genauere Stöchiometrie liegen weniger Gitterdefekte vor, wodurch die dielektrischen Eigenschaften, im Vergleich zu anderen Laserfluenzen, besser sind. Durch die höhere Kristallqualität und den damit verbundenen besseren dielektrischen Eigenschaften fallen auch die Verluste geringer aus, weshalb der Q -Wert einen höheren Wert anzeigt.

Die Leckstromdichten aller Varaktoren sind hoch und aufgrund des Messlimits 10^6 A/m^2 nicht genau bestimmbar. Der Grund dafür ist die Herstellung der Proben bei geringen Sauerstoffdrücken, da die Sauerstoffleerstellen als geladene Defekte fungieren und den Leckstrom durch die dielektrische Schicht erhöhen.

Die Untersuchung der Laserenergie hat gezeigt, dass die Kationen-Stöchiometrie stark von der Laserfluenz abhängt. Nur bei der Fluenz von ca. $0,65 \text{ J/cm}^2$ zeigen die Messungen der Stöchiometrie ein Verhältnis von Barium und Strontium zu Titan von ca. 1, was der gewünschten Zusammensetzung entspricht. Bei niedriger oder höherer Fluenz kommt es zu einem Titanmangel. Dieser Trend zeigt sich ebenso in der Bestimmung der c -Achsen-Gitterparameter der BST-Schichten. Bei der Laserenergiedichte von $0,65 \text{ J/cm}^2$ zeigt der Gitterparameter den kleinsten Wert, der dem Gitterparameter von keramischen BST am nächsten kommt. Dennoch ist der c -Achsen-Gitterparameter größer als der theoretisch bestimmte Gitterparameter für BST auf GSO. Der Grund dafür ist die Abscheidung der BST-Schicht bei einem geringen Sauerstoffdruck, wodurch die Konzentration der Sauerstoffleerstellen hoch ist, was zu einer Vergrößerung der Gitterparameter durch Coulomb-Abstoßung führt. Die elektrische Performanz der Varaktoren ist sehr ähnlich. Lediglich der Q -Wert zeigt eine Abhängigkeit von der Laserenergie.

4.5. Einfluss des Sauerstoff-Hintergrunddrucks

Basierend auf den Ergebnissen der Grenzflächenuntersuchung von Salg *et al.* [71] wurde das Wachstum des BST-Dielektrikums bei geringeren Temperaturen und höheren Sauerstoffdrücken untersucht. Ziel dieser Untersuchung war es, die Sauerstoffleerstellen-Konzentration in der funktionalen Schicht zu reduzieren, um eine geringere Leckstromdichte im Varaktor zu erzielen. Die Ergebnisse dieses Kapitels sind [89] veröffentlicht.

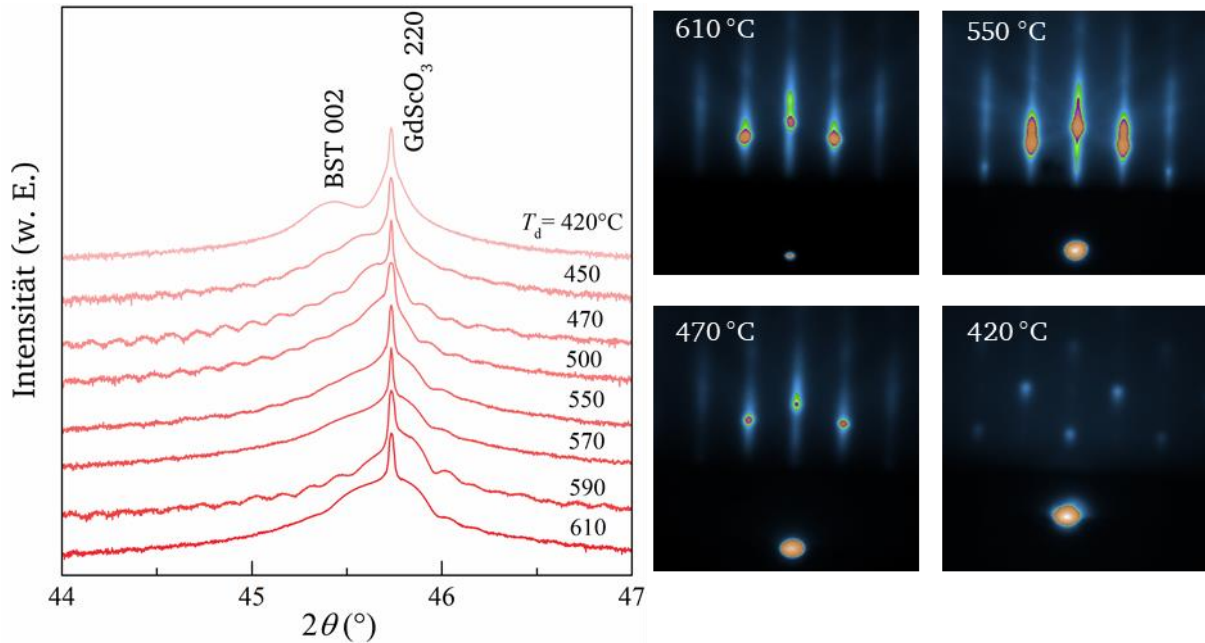


Abbildung 44: θ -2 ω -XRD-Messungen der BST-Schichten auf GSO-(110) bei einem Sauerstoffdruck von 8 mTorr für verschiedene Substrattemperaturen mit den RHEED-Beugungsbildern der Schichten bei verschiedenen Abscheidetemperaturen (rechts).

Die Eigenschaften von BST-Schichten, Epitaxie, Mikrostruktur und Kristallinität hängen hauptsächlich von der Depositionstemperatur und dem Sauerstoffdruck ab. Zur Reduzierung der Depositionstemperatur wurden BST-Schichten direkt auf GSO-(110)-Substraten bei unterschiedlichen Temperaturen abgeschieden und die kristallographischen Eigenschaften der Schichten mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Die Schichten wurden alle bei einem Sauerstoffdruck von 8 mTorr und Temperaturen zwischen 630 und 420 °C hergestellt. Bei diesen Depositionsparametern ist das GSO-Substrat chemisch stabil und weist nur einen geringen Gitterunterschied von $\Delta = -0,5 \%$ mit dem Gitterparameter von keramischem BST (3,947 Å [76]) auf. Abbildung 44 zeigt die Röntgenmessungen um den BST-002-Reflex für die Wachstumstemperaturen zwischen 610 und 420 °C. Eine hohe Kristallinität und Sauerstoffsättigung zeigt sich in den beobachteten linienförmigen RHEED-Beugungsbildern, sowie der Position des BST-002-Reflexes bei $2\theta \approx 45,8^\circ$. Unterhalb einer Substrattemperatur von 500 °C bewegt sich der BST-002-Reflex zu kleineren Beugungswinkeln. Das deutet darauf hin, dass der c -Achsen-Gitterparameter größer wird, vermutlich durch Sauerstoffleerstellen, welche sich bei diesen niedrigen Abscheidetemperaturen ausbilden. Dennoch ist das RHEED-Beugungsbild für die BST-Schicht, gewachsen bei 470 °C, immer noch linienförmig, was ein 2D-

Monolagen-Schichtwachstum anzeigt. Bei einer Wachstumstemperatur von 420 °C ist eine Verschlechterung der Kristallqualität erkennbar, die Laue-Oszillationen der Röntgenmessung verschwinden, und das RHEED-Beugungsbild zeigt punkteförmige Reflexe, was ein 3D-Inselwachstum bedeutet.

Bei den untersuchten Abscheidetemperaturen zeigt die BST-Schicht, die bei 470 °C hergestellt wurde, eine gute Kristallqualität mit Laue-Oszillationen und einem linienförmigen RHEED-Beugungsbild. Der Gitterparameter dieser Schicht für BST ist 3,993 Å, was Sauerstoffdefizit andeutet. Aufgrund der noch guten Kristallqualität der BST-Schicht, die bei 470 °C gewachsen wurde, wurde diese Substrattemperatur für die Untersuchung des Sauerstoffdrucks gewählt. Zusätzlich wurde eine zweite Probenserie bei 630 °C angefertigt, um den Einfluss der Temperatur und des Sauerstoffdrucks zu untersuchen.

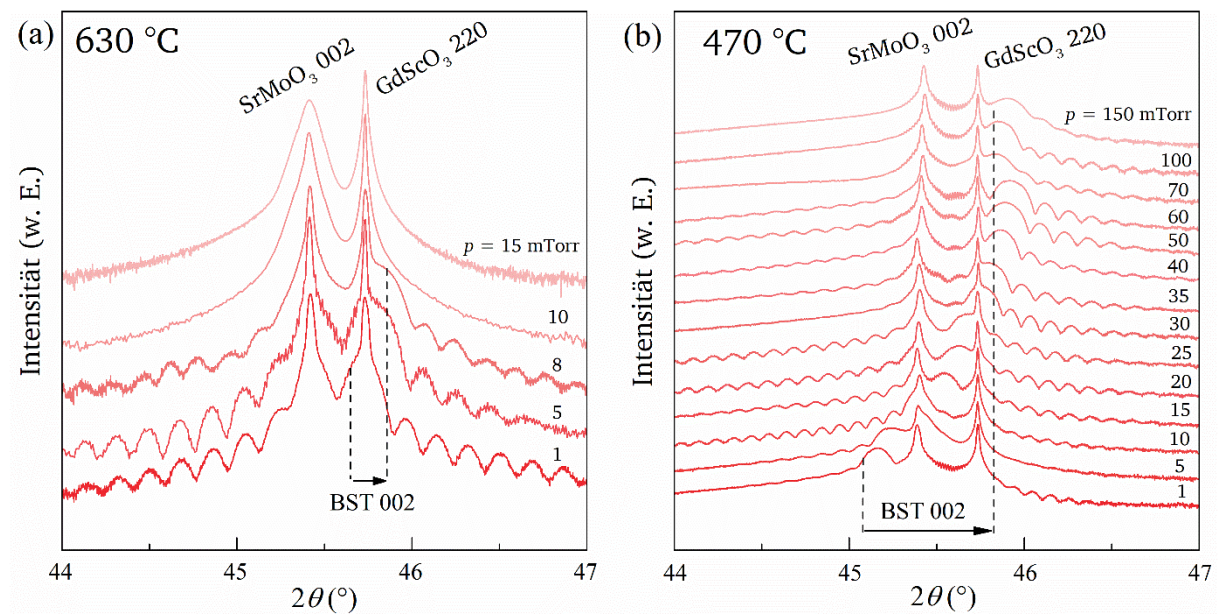


Abbildung 45: XRD-Messungen der Varaktor-Heterostrukturen auf GSO-(110)-Substraten, mit den BST-Schichten, hergestellt bei verschiedenen Sauerstoffdrücken. Die Veränderung der BST-(002)-Gitterparameter ist mit gestrichelten Linien dargestellt.

Die Röntgendiffraktogramme der Varaktor-Heterostrukturen, die bei 630 und 470 °C gewachsen wurde, sind in Abbildung 45 dargestellt. Die RSM-Messungen (Abbildung 46 rechts) zeigen eine epitaktische Beziehung zwischen Substrat und Schichten für alle untersuchten Sauerstoffdrücke P . Die Gitterparameter in der Ebene entsprechen damit dem Gitterparameter des pseudokubischen GSO $a^* = 3,967$ Å. Alle hergestellten Proben zeigen den GSO-220-Substratreflex bei $2\theta = 45,73^\circ$ und SMO-002-Bodenelektrodenreflex bei $2\theta = 45,4 \pm 0,02^\circ$. Aufgrund der Druckspannung in der Ebene, zeigt der c -Achsen-Gitterparameter von SMO einen größeren Wert mit 3,990 Å, dieser SMO Gitterparameter ist größer als der für kubisches, keramisches SrMoO_3 ($a = 3,974$ Å [74]).

Die Röntgenmessungen in Abbildung 45 (links) zeigen die Proben, die bei 630 °C abgeschieden wurden. Diese Diffraktogramme zeigen bis zu einem Druck $P = 8$ mTorr Laue-Oszillationen mit zwei unterschiedlichen Perioden. Die Oszillationen mit großer Periode und Amplitude entspringen der konstruktiven Interferenz der BST-Schicht, mit einer Dicke von etwa 80 nm

und diese Oszillationen werden von weiteren Laue-Oszillationen mit kleiner Amplitude und Periode überlagert. Diese Überlagerung stammt von der Röntgen-Interferenz in der SrMoO₃-Bodenelektrode. Aus der Periode dieser Laue-Oszillationen kann die Dicke der SMO-Bodenelektrode auf etwa 650-700 nm bestimmt werden.

Mit steigendem Sauerstoffdruck wandert der BST-002-Reflex zu größeren Winkeln, wie mit den gestrichelten Linien in Abbildung 45 dargestellt. Der Grund für diese Verschiebung des BST-Reflexes ist die Reduzierung des *c*-Achsen-Parameters aufgrund der steigenden Sauerstoffkonzentration im Material. Die Position des BST-002-Reflexes der Probe, hergestellt bei $P = 8$ mTorr, entspricht einem *c*-Achsen-Gitterparameter von $3,95 \pm 0,005$ Å und ist damit größer als der unter Druckspannung stehende *c*-Achsen-Gitterparameter, welcher mit einem Poisson-Verhältnis von 0,3 [90] für die epitaktische Spannungen zu $3,941$ Å berechnet wurde. Die hohe Kristallqualität der Varaktor-Heterostrukturen bleibt bis zu einem Sauerstoffdruck $P = 8$ mTorr erhalten. Für BST-Schichten, die bei höheren Sauerstoffdrücken hergestellt wurden, ist die Sauerstoffdiffusion durch die BST/SMO-Grenzfläche größer, sodass an der Grenzfläche SrMoO₃ zu SrMoO₄ oxidiert. Durch die Kristallstruktur-Umwandlung vom Perowskit- zur Scheelite-Struktur [10, 71, 79], wird die Anzahl der Defekte an der Grenzfläche erhöht, und die SMO/BST-Grenzfläche raut sich auf. Daraus resultiert, dass die Halbwertsbreite des SMO-002- und BST-002-Reflexes größer wird und die Laue-Oszillationen aufgrund von diffuser Röntgenstreuung verschwinden.

Die Varaktoren mit einer Wachstumstemperatur für BST von 470 °C zeigen keine Veränderung des SMO-002-Reflexes beim Erhöhen des Sauerstoffdrucks. Sowohl SMO- als auch BST-Laue-Oszillationen sind in den Röntgenmessungen bis zu einem Druck $P = 150$ mTorr sichtbar. Der BST-002-Reflex verschiebt sich mit steigendem Sauerstoffdruck von ca. $2\theta = 45,15^\circ$ zu größeren Beugungswinkeln, was eine Reduzierung des *c*-Achsen-Gitterparameters von $4,001$ auf $3,950$ Å entspricht. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits beim Wachstum von Ba_{0,4}Sr_{0,6}TiO₃ auf MgO-001-Substraten beobachtet [77]. Für diese BST-Schichten auf MgO-Substraten wurde bei einem Sauerstoffdruck von mehr als 100 mTorr ein *c*-Achsen-Gitterparameter Minimum bei $3,94$ Å festgestellt. In dieser Sauerstoffstudie wurde die Sauerstoffsättigung der funktionalen Schicht bereits bei $P = 50$ mTorr erreicht. Dies bedeutet eine schnellere Oxidation des BST, obwohl die Wachstumstemperatur, im Vergleich zu 750 °C bei Kim *et al.* [77], nur 470 °C beträgt. Der SMO-013-Reflex der RSM-Messung (Abbildung 46 rechts) für die Probe gewachsen bei 630 °C und 8 mTorr erstreckt sich entlang $q_{||}$, was auf eine erhöhte Defektdichte an der SMO/BST-Grenzfläche durch Oxidation von SMO für diese Wachstumsbedingungen hindeutet. Die RSM-Messung für die Probe, hergestellt bei 470 °C und einem höheren Sauerstoffdruck von 150 mTorr, zeigt eine geringere Verbreiterung des SMO-013-Reflexes, was eine geringere Oxidation von SrMoO₃ zu SrMoO₄ bedeutet.

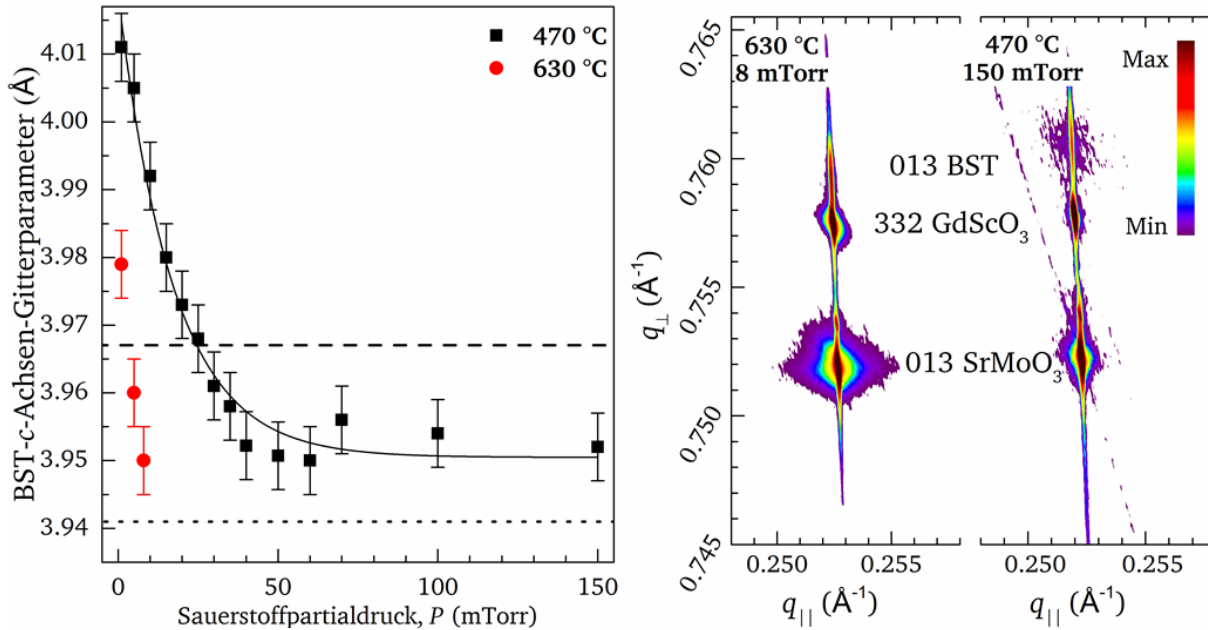


Abbildung 46: Abhängigkeit der BST-Gitterparameter vom Sauerstoffdruck (links) für verschiedene Temperaturen. Die gestrichelte Linie zeigt den pseudokubischen Gitterparameter $a^* = 3.967$ Å des GSO-Substrats, die gepunktete Linie zeigt den theoretischen c -Achsen-Gitterparameter einer voll sauerstoffgesättigten BST-Schicht auf GSO. Die RSM-Messungen um den GSO-332-Reflex für einen Varaktor hergestellt bei 630 °C und 8 mTorr sowie 470 °C und 150 mTorr (rechts).

In Abbildung 46 (links) ist der c -Achsen-Gitterparameter in Abhängigkeit des Sauerstoffdrucks für beide Abscheidetemperaturen dargestellt. Die Proben mit $c \approx 3,967$ Å ($T = 470^\circ$ und $P = 20$ - 25 mTorr, sowie $T = 630^\circ$ und $P \approx 4$ mTorr) weisen, aufgrund des Sauerstoffmangels, eine quasi kubische Kristallstruktur auf. Dennoch ist der kubische Gitterparameter von $3,967$ Å größer, als der für keramisches BST ($3,947$ Å [76]). Der Gitterparameter dieses kubischen Kristalls entspricht dem Gitter eines unverzerrten kubischen Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO₃-Kristalls. Das BST imitiert durch die Sauerstoffleerstellen ein BST mit einer höheren Barium-Konzentration, um eine unverzerrte kubische Struktur zu erhalten.

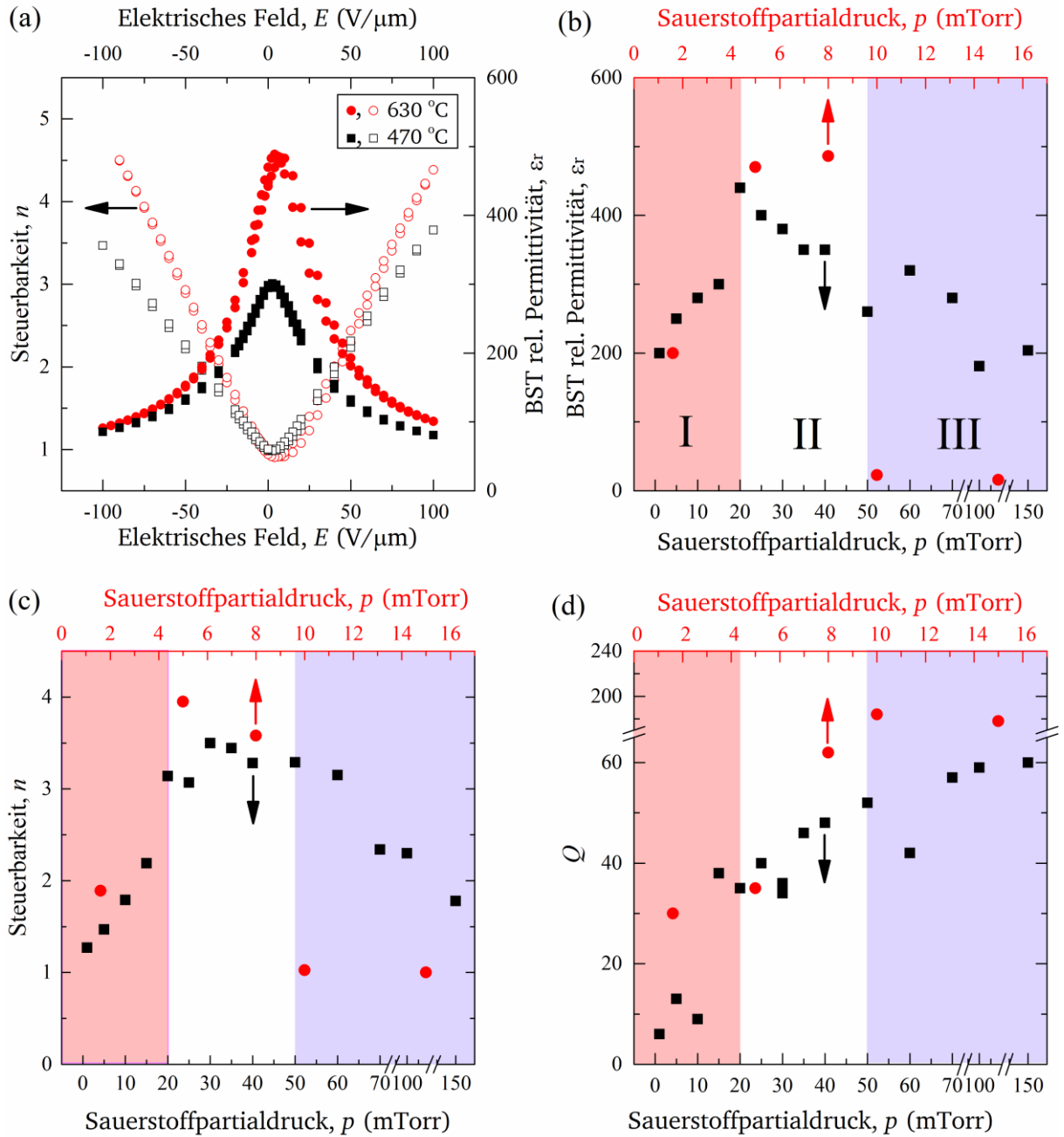


Abbildung 47: (a) relative dielektrische Permittivität ϵ_r und Steuerbarkeit n (± 100 V/ μ m) für die Varaktoren mit der BST-Wachstumstemperatur von 470 °C und $P = 35$ mTorr (schwarze Rechtecke) und $T = 630$ °C mit $P = 8$ mTorr (rote Kreise). Abhängigkeit von (b) ϵ_r , (c) $n(100\text{V}/\mu\text{m})$ und (d) $Q(100\text{V}/\mu\text{m})$ vom Sauerstoffdruck während der Abscheidung. Die drei unterschiedlichen Sauerstoffbereiche sind farblich hervorgehoben, pink (Region 1), weiß (Region 2) und hellblau (Region 3).

Die elektrische Performanz der Varaktoren wurde bei einer Frequenz von $f = 1$ GHz und einer Spannung von $V = \pm 8$ Volt, was einem elektrischen Feld $E = \pm 100$ V/ μ m entspricht, bestimmt. Abbildung 47 (a) zeigt die relative Permittivität $\epsilon_r(E)$ und Steuerbarkeit n der Varaktoren als Funktion der angelegten Spannung. Die in Abbildung 47 (a) dargestellten Ergebnisse wurden von einem Varaktor, der bei 630 °C und $P = 8$ mTorr (rote Kreise), und einem $T = 470$ °C bei

$P = 35$ mTorr (schwarze Rechtecke, Niedertemperatur-Varaktor) erzielt. Die Form von $\varepsilon_r(E)$ und $n(E)$, sowie die maximalen Kennzahlen bei $\varepsilon(0) \approx 500$ und $n(100 \text{ V}/\mu\text{m}) \approx 80 \%$ entsprechen den zuvor von Salg *et al.* veröffentlichten Ergebnissen für baugleiche Varaktoren [26]. Das Verhalten der elektrischen Performanz der Varaktoren in Abhängigkeit des Abscheidedrucks P ist in Abbildung 47 (b-d) dargestellt. Der bestimmte Q -Wert ist, frequenzbedingt, primär vom elektrischen Widerstand der SMO-Bodenelektrode abhängig.

Die elektrische Performanz kann in drei unterschiedliche Regionen unterteilt werden. Dabei entsprechen diese Regionen einem bestimmten Sauerstoffdruckbereich während der BST-Abscheidung. Die erste Region erstreckt sich für eine Abscheidetemperatur $T = 630$ °C über den Druckbereich $P = 1$ bis 4 mTorr und für die Niedertemperatur $T = 470$ °C über den Druckbereich $P = 1$ bis 19 mTorr. In dieser ersten Druckregion steigen die Kennzahlen für die Permittivität, Steuerbarkeit und den Mikrowellenverlust Wert an. Die Permittivität der Niedertemperatur-Varaktoren steigt von ca. 200 auf 300. Diese Permittivitätswerte von 200 bis 280 wurden für Varaktoren mit ähnlichen c -Achsen-Gitterparametern von $3,98 \text{ \AA}$ beobachtet. Diese Varaktoren wurden bei $T = 630$ °C und $P = 1,6$ mTorr und $T = 470$ °C bei einem Sauerstoffdruck von $P = 15$ mTorr hergestellt. Die Steuerbarkeit der Niedertemperatur-Varaktoren verdoppelt sich in der ersten Region, von $n = 1,3$ auf 2,2 mit steigendem Sauerstoffdruck. In dieser Region ist die Sauerstoffsättigung der BST-Schichten sehr gering, wodurch die c -Achsen-Gitterparameter größer sind und es zu einer tetragonalen Verzerrung der Einheitszelle führt, was eine Verringerung der Permittivität und der Steuerbarkeit dieser Varaktoren bedeutet. Der Q -Wert der Niedertemperatur-Varaktoren steigt schrittweise von ca. 10 bei $P = 1$ bis 10 mTorr, bis hin zu 38 bei $P = 15$ mTorr. Die Region 1 wird dominiert von Sauerstoffmangel im BST, dieser führt zu hohen Mikrowellenverlusten und damit einhergehenden geringen Permittivitäten, Steuerbarkeiten und Q -Werten durch eine Verzerrung der Einheitszelle aufgrund von Sauerstoffleerstellen.

Die zweite Region (weiß in Abbildung 47) erstreckt sich für die Proben, hergestellt bei $T = 630$ °C, über einen Sauerstoffdruckbereich $P = 4,5$ bis 9 mTorr und für die Niedertemperaturproben ($T = 470$ °C), über $P = 20 - 50$ mTorr. Die elektrische Performanz in der zweiten Region zeigt hohe Werte für $\varepsilon(0) \approx 440$ und eine Steuerbarkeit $n(\pm 100 \text{ V}/\mu\text{m}) \approx 3,2$ für die Niedertemperatur-Varaktoren bei $P = 20$ mTorr. Im Anfangsbereich dieser Region bei einem Sauerstoffdruck von $P = 20$ bis 25 mTorr ist das BST-Gitter quasi kubisch. Bei höheren Sauerstoffdrücken, ist die BST-Einheitszelle tetragonal zusammengedrückt, mit dem c -Achsen-Gitterparameter kleiner als die a - und b -Gitterkomponente. In dieser Region fällt der Wert für die Permittivität leicht mit steigendem Sauerstoffdruck und damit kleiner werdender c -Achse. Dennoch ist die Steuerbarkeit in diesem Bereich quasi konstant und zeigt nur einen leichten Abfall mit steigendem Sauerstoffdruck. Die höchsten Werte für Permittivität und Steuerbarkeit wurden für nahezu kubisches BST für die Niedertemperatur- (bzw. Hochtemperatur-) Varaktoren für einen Sauerstoffdruck von $P = 20$ bis 25 mTorr (bzw. 5 mTorr) gemessen. Die kubischen Gitterparameter von $3,967 \text{ \AA}$ dieser Varaktoren entsprechen ungefähr dem Gitterparameter eines $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$. In dieser zweiten Region steigt der Q -Wert der Niedertemperatur-Varaktoren schrittweise mit dem Sauerstoffdruck und erreicht 50 bei einem Druck von $P = 50$ mTorr [13].

Ähnliche Ergebnisse, in denen die höchste Permittivität und Steuerbarkeit für epitaktisches $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{TiO}_3$ erreicht wurde, wurden bereits veröffentlicht [77]. Dabei wurde ebenfalls der

Sauerstoffdruck verändert und die höchsten Werte wurden für quasi unverzerrtes BST erreicht, wobei die Spannung in der Ebene ungefähr 0,1 % betrug. Der Einfluss von Spannungen auf die dielektrischen Eigenschaften von BST wurden von Chang *et al.* untersucht und im Rahmen einer modifizierten Devonshire-Theorie erklärt [86, 91-93]. Aufbauend auf diesen theoretischen Vorhersagen, basiert die maximal erreichbare BST-Permittivität auf dem Grad der epitaktischen Spannungen in der Ebene. BST-Schichten auf SMO-Bodenelektroden, gewachsen auf GSO-Substraten, weisen eine epitaktische Zugspannung von 0,5 % auf. Die mit dieser Zugspannung maximal erreichbare Permittivität laut Theorie liegt dabei bei ungefähr 400 und ist in dieser Arbeit experimentell mit $P = 20$ bis 25 mTorr bei $T = 470$ °C (Abbildung 47b) belegt [86]. Die Permittivität der BST-Schichten fällt mit steigendem Sauerstoffdruck durch die Veränderung der c -Achsen-Gitterparameter und damit der tetragonalen Verzerrung der Einheitszelle. Die dritte Region (hellblau in Abbildung 47) erstreckt sich für Sauerstoffdrücke $P > 10$ mTorr für Hochtemperatur-Varaktoren und $P > 50$ mTorr für Niedertemperatur-Varaktoren. Für die Niedertemperatur-Varaktoren ist eine schnelle Reduzierung der Permittivität und Steuerbarkeit mit dem Anstieg des Sauerstoffdruckes zu beobachten. Bei einem Druck von $P = 150$ mTorr beträgt die Permittivität nur 180 und die Steuerbarkeit 1,8. Für die Hochtemperatur-Varaktoren, sind sowohl Permittivität, als auch Steuerbarkeit bei einem Druck von $P = 10$ mTorr vollständig unterdrückt. Der Q -Wert steigt mit steigendem Druck P und erreicht 180 für Hochtemperatur-Varaktoren und 60 für Niedertemperatur-Varaktoren. Der Grund für dieses Verhalten ist die Oxidation der SrMoO_3 -Bodenelektrode zu SrMoO_4 , was sich in einer Reflex-Verbreiterung des SMO- und BST-002-Reflexes in Abbildung 45 bei hohen Sauerstoffdrücken zeigt. Aufgrund der geringen Permittivität von SrMoO_4 im Vergleich zu BST, bildet sich eine nicht-steuerbare Schicht an der BST/SMO-Grenzfläche, die Gesamtpermittivität und Steuerbarkeit des Varaktors wird dadurch herabgesetzt. Der Varaktor mit einer solchen nicht-steuerbaren Schicht kann als Kondensator mit zwei unterschiedlichen in Reihe geschalteten Dielektrika betrachtet werden:

$$\frac{1}{C_{eff}} = \frac{1}{C_{BST}} + \frac{1}{C_{SrMoO_4}} \quad (29)$$

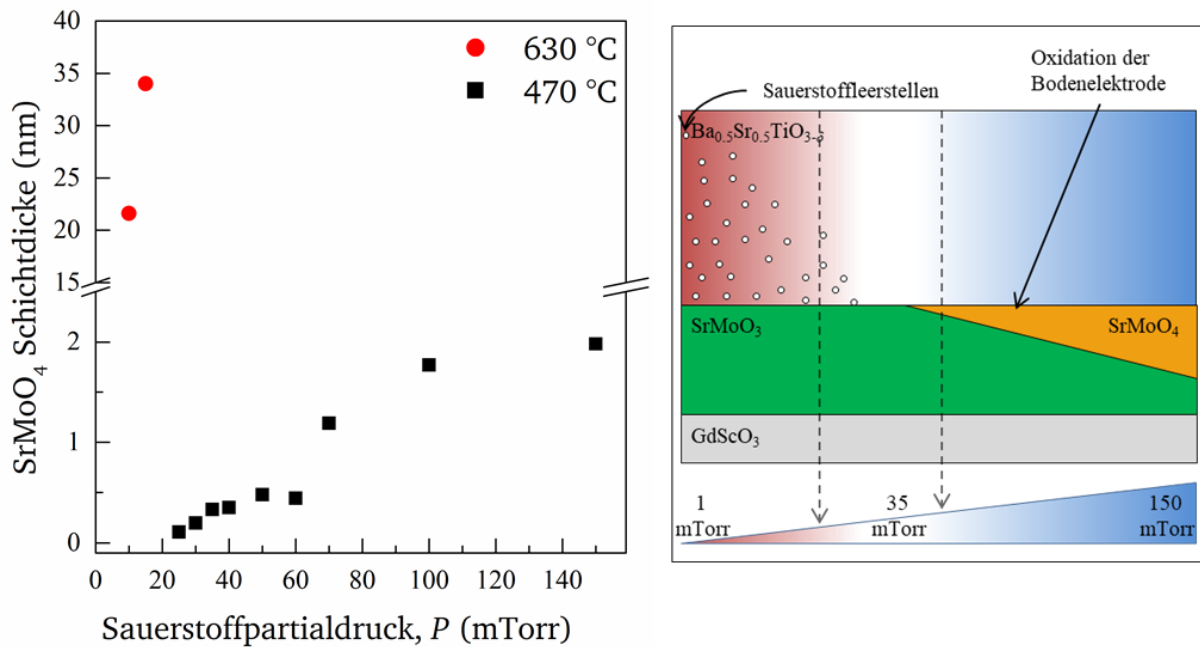


Abbildung 48: (a) Theoretisch berechnete Dicke der SrMoO₄-Schicht an der BST/SMO-Grenzfläche und (b) schematische Darstellung der Sauerstoffsättigung der BST-Schicht mit steigendem Sauerstoffdruck.

Die Dicke der SrMoO₄-Schicht an der Grenzfläche wurde nach Gleichung (29) berechnet (siehe Abbildung 48). Für die Permittivitäten von SrMoO₄ wurde der Wert 9.5 [94] und BST die höchsten gemessenen Werte 440 und 480 für Niedertemperatur- und Hochtemperatur-Varaktoren gewählt. Für beide Abscheidetemperaturen nimmt die Dicke der SrMoO₄-Schicht mit steigendem Sauerstoffdruck zu. Dies deutet darauf hin, dass diese SrMoO₃-zu-SrMoO₄-Oxidation durch Sauerstoffdiffusion durch die fünf-Einheitszellen-BST-Sauerstoffbarriere stattfindet. Bei hohen Sauerstoffdrücken erreicht die SrMoO₄-Schicht eine Dicke von 2 bzw. 34 nm, abhängig von der Depositionstemperatur. Daraus folgt, dass die Sauerstoffdiffusion in SMO/BST-Varaktoren bei hohen Temperaturen effektiver ist. Für die Niedertemperatur-Varaktoren ist die SrMoO₄-Schicht bis zu einem Sauerstoffdruck von $P = 60$ mTorr vernachlässigbar, was die Permittivitäts- und Steuerbarkeitskennzahlen bestätigen. Die SrMoO₄-Zwischenschicht weist bei diesem Sauerstoffdruck eine Dicke von weniger als 1 nm auf.

Die beobachtete Entwicklung der Varaktor-Heterostruktur mit steigendem Sauerstoffdruck ist in Abbildung 48 (b) schematisch zusammengefasst. Bei niedrigen Sauerstoffdrücken wächst das BST sauerstoffarm und weist eine hohe Sauerstoffleerstellenkonzentration auf. Diese Sauerstoffleerstellen führen zur tetragonalen Verzerrung und reduzieren die elektrische Performanz der Varaktoren (Region 1). Bei mittleren Sauerstoffdrücken zeigt das BST eine quasi kubische Struktur bzw. ist tetragonal entlang der *c*-Achse zusammengedrückt. Dadurch kommt es zu Höchstwerten in Permittivität und Steuerbarkeit der Varaktoren; dieses Verhalten korreliert mit der modifizierten thermodynamischen Devonshire Theorie (Region 2)[86, 91-93]. Bei hohen Sauerstoffdrücken fördert eine verstärkte Sauerstoffdiffusion die Oxidation der SrMoO₃-Bodenelektrode und führt zu einer isolierenden SrMoO₄-Zwischenschicht an der SMO/BST-Grenzfläche. Diese Zwischenschicht reduziert die elektrische Performanz, wobei der

Einfluss bei hohen Abscheidetemperaturen ($T = 630\text{ }^{\circ}\text{C}$) größer ist (Region 3). Dementsprechend ist die Herstellung der Varaktoren bei niedrigen Temperaturen von Vorteil.

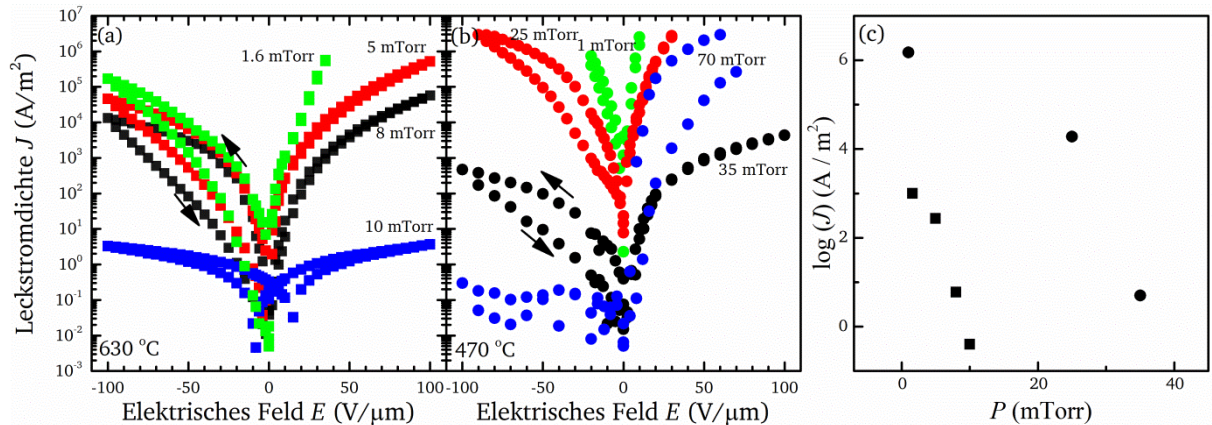


Abbildung 49: Leckstromdichte der Hochtemperatur-Varaktoren (a) und Niedertemperatur-Varaktoren (b) über dem angelegten elektrischen Feld für verschiedene Sauerstoffdrücke. Der Einschub in (b) zeigt die Leckstromdichte der Hochtemperatur- (Rechtecke) und Niedertemperatur-Varaktoren (Kreise) bei $E = 10\text{ V}/\mu\text{m}$ als Funktion des Sauerstoffdrucks.

Die Sauerstoffsättigung der BST-Schicht beeinflusst nicht nur Permittivität, Steuerbarkeit und die Mikrowellenverluste, sondern auch die Mechanismen und die Höhe der Leckströme durch das Dielektrikum. Die Abhängigkeit der Leckstromdichte vom elektrischen Feld $J(E)$ für verschiedene Sauerstoffdrücke ist in Abbildung 49 dargestellt. Die positive Polarität des angelegten Feldes entspricht einer Injektion von Elektronen von der SMO-Bodenelektrode in das Dielektrikum, während die negative Polarität der Injektion über die Platin-Topoelektrode entspricht. Hohe Leckstromdichten $J \sim 10^3\text{ A/m}^2$ bei einem angelegten elektrischen Feld von $E \approx 10\text{ V}/\mu\text{m}$ werden für Hoch- und Niedertemperatur-Varaktoren, die bei Sauerstoffdrücken im Bereich der Region 1 hergestellt wurden, beobachtet. Da die Sauerstoffsättigung bei hohen Temperaturen schneller erreicht wird, ist die Leckstromdichte etwa drei Größenordnungen geringer im Vergleich zu den Niedertemperatur-Varaktoren, die in vergleichbarem Sauerstoffdruck hergestellt wurden (Region 1). Die J - E Kurven wurden für die Niedertemperatur-Varaktoren nur bis zu einem elektrischen Feld $E < 10\text{ V}/\mu\text{m}$ gemessen, da das Messsystem auf ein Limit von 1 mA gesetzt wurde, um die Proben nicht zu zerstören.

Mit steigendem Sauerstoffdruck fällt die Leckstromdichte stark und zeigt ein Minimum in Region 2. Die relativ geringe Leckstromdichte bei $J(10\text{ V}/\mu\text{m}) \sim 10\text{ A/m}^2$ ist auf die Reduzierung von Sauerstoffleerstellen im Vergleich, zu bei niedrigeren Sauerstoffdrücken hergestellten Varaktoren, zurückzuführen. Dennoch sind diese Leckstromdichten noch immer etwa zwei Größenordnungen höher als veröffentlichte Pt/BST/Pt-Varaktoren, da diese bei deutlich höheren Sauerstoffdrücken (300 mTorr) hergestellt werden können [95]. Die hohen Leckstromdichten der Varaktoren, hergestellt in Region 2, belegen, dass noch immer eine Vielzahl an Sauerstoffleerstellen in der BST-Schicht vorhanden ist.

Die weitere Erhöhung des Sauerstoffdrucks während der Herstellung der Hochtemperatur-Varaktoren hat die zuvor erwähnte SrMoO_4 -Zwischenschicht zur Folge. Die komplexe Kombination aus SrMoO_4 und BST resultiert in einer dickeren funktionalen dielektrischen

Schicht, was das elektrische Feld in der funktionalen Schicht reduziert. Deshalb kommt es zu einer signifikanten Reduzierung der Leckstromdichten unter $J = 1 \text{ A/m}^2$ bei einem elektrischen Feld von $E = 10 \text{ V/}\mu\text{m}$ für die Varaktoren mit stark reduzierter Permittivität und Steuerbarkeit. Zusätzlich kommt es zu einer Hysterese in den J - E -Kurven der Varaktoren mit einer SrMoO_4 -Zwischenschicht. Diese Hysterese deutet auf die Bildung ferroelektrischer Domänen in der BST-Schicht durch die Veränderung der Spannungen durch die Veränderung der Gitterstruktur von SrMoO_3 -Perowskit zur SrMoO_4 -Scheelitsstruktur.

Eine ähnliche Reduzierung der Leckstromdichte $J < 1 \text{ A/m}^2$ kann für die negative Polarität der Niedertemperatur-Varaktoren für einen Sauerstoffdruck von $P > 40 \text{ mTorr}$ beobachtet werden. Jedoch kommt es für die positive Polarität zu einer unerwarteten Erhöhung von J bis zu 10^6 A/m^2 , obwohl diese Schichten eine hohe Sauerstoffsättigung aufweisen sollten und die Sauerstoffleerstellen-Konzentration gering ausfallen sollte. Diese Erhöhung von J ist wahrscheinlich in der Bildung von leitfähigen Kanälen durch die BST-Schicht fundiert. Bei diesen Kanälen könnte es sich um Korngrenzen handeln, die durch die SrMoO_3 - zu SrMoO_4 -Formierung entstehen.

Für alle gemessenen Varaktoren aus den Regionen 1 und 2 wurde eine geringe Abweichung der Leckstromdichte bei gleichem elektrischen Feld bei ansteigender und absteigender Messung beobachtet (Abbildung 49). Dieser Unterschied entsteht durch Relaxationsströme in den BST-Schichten. Die Relaxationszeit, τ , des Leckstroms kann aus dem Produkt der Kapazität C_G und des Widerstands R_s der gemessenen Varaktor-Teststrukturen angenähert werden. Die Berechnung von τ für die Hochtemperatur-Varaktoren bei einem Sauerstoffdruck von $P = 8 \text{ mTorr}$ mit dem Widerstand $R_s \approx 60 \text{ M}\Omega$ und der Kapazität $C_G \approx 5 \text{ nF}$ bei einem elektrischen Feld $E = 25 \text{ V/}\mu\text{m}$ ergibt eine Relaxationszeit $\tau \approx 0.3 \text{ s}$. Die Abweichungen der Leckstromdichte bei positiver Polarität sind auf eine nicht vollständig abgeschlossene Relaxation des Leckstroms zurückzuführen, da die Messzeit mit 1 s pro Messpunkt nur dreimal länger ist als die Relaxationszeit. Die Abweichungen nehmen mit kleineren elektrischen Feldern zu, da die Permittivität und damit die Kapazität zunehmen, was zur Folge hat, dass die Relaxationszeit ebenfalls zunimmt.

Die J - E -Kurven der Varaktoren für positive Polarität sind mit einer Exponentialfunktion des elektrischen Feldes $J \propto E^N$ mit $N \geq 2$, was einem raumladungsbegrenzten Strom-Mechanismus (englisch space-charge limited current, SCLC) eines Stroms durch einen Isolator entspricht, gefittet (Abbildung 50). Dabei kann N von den J - E -Kurven abgeleitet werden:

$$N = \frac{(\log J)}{(\log E)} \quad (30)$$

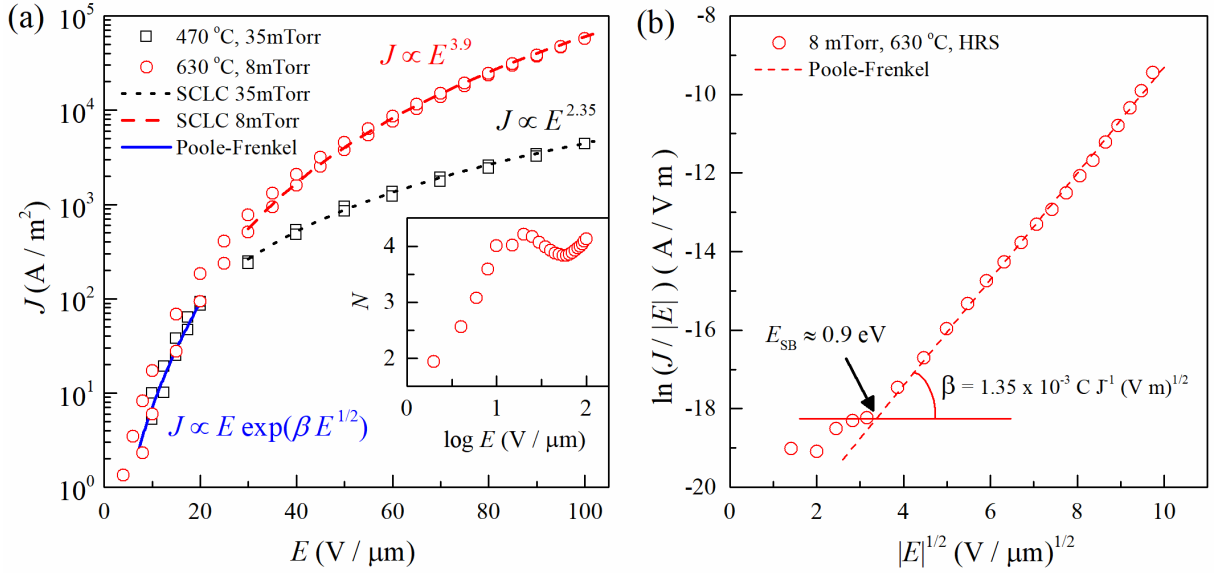


Abbildung 50: (a) $J(E)$ Abhängigkeit für positive Spannungen des Hochtemperatur-Varaktors mit $P = 8$ mTorr (Rechtecke) und des Niedertemperatur-Varaktors mit $P = 35$ mTorr (Kreise) gefittet für das Szenario eines raumladungsbegrenzten Strom-Mechanismus bei $E = 30$ bis 100 V/μm mit $J \propto E^{3.9}$ für den Hochtemperatur-Varaktor und $J \propto E^{2.35}$ für den Niedertemperatur-Varaktor. Im Bereich $E = 7$ bis 20 V/μm folgt die $J(E)$ Abhängigkeit der Funktion $J \propto E \cdot \exp(\beta\sqrt{E})$, was mit dem Poole-Frenkel-Mechanismus der Emission von Elektronen aus Elektronenfallen korreliert. Der Einschub zeigt die Berechnung des Exponenten N der Polynomfunktion als Funktion von $\log(E)$. (b) $J(E)$ Abhängigkeit für das Abfallende negative elektrische Feld E des Hochtemperatur-Varaktors bei $P = 8$ mTorr, aufgetragen als $\ln(J/|E|)$ gegen \sqrt{E} und im Bereich $E = 4$ bis 10 V/μm gefittet mit einer geraden Poole-Frenkel Linie mit der Steigung $\beta \approx 1.35 \cdot 10^{-3} \text{ C J}^{-1} \sqrt{\text{V m}}$. Die Höhe der Pt/BST Schottky-Barriere beträgt $E_{\text{SB}} \approx 0.9$ eV.

Die quadratische Funktion $J \propto E^2$ (Mott-Gurney Gesetz) mit einer Konstanten von $N = 2$ ist gültig für den Fall, dass es keine Elektronenfallen-Effekte gibt [96]. Für den Fall, dass ein Strom im Dielektrikum dazu führt, dass diese Elektronenfallen gefüllt werden, die Anzahl dieser reduziert wird und die Energie in der BST-Bandlücke abnimmt, dann ist J eine Funktion von E mit einem Exponenten $N > 2$ [97]. In unserem Experiment zeigt die $N(E)$ -Abhängigkeit $N = 2$ bis 8 für positive elektrische Felder für alle Varaktoren mit niedrigem und mittlerem Sauerstoffdruck (Regionen 1 und 2). Der ohmsche Kontakt, der für die Beobachtung von SCLC notwendig ist, ist durch die BST/SrMoO₃-Grenzfläche mit einer Schottky-Barriere kleiner als $0,3$ eV gegeben. Diese Barriere ist von der Arbeitsfunktion $4,1$ eV von SrMoO₃ abgeleitet, welche mittels Ultraviolett-Photoelektron-Spektroskopie (UPS) bestimmt wurde [49]. Im Bereich kleiner elektrischer Felder $E < 20$ V/μm sind die J - E -Kurven von einer Überlagerung von SCLC und Poole-Frenkel-Mechanismen (PF) geprägt [98-100]. Der Wendepunkt in den J - E -Kurven bei ca. $E_0 \approx 20$ V/μm entsteht durch die Unterdrückung der Elektronenfallen-Barrieren ϕ_{PF} .

Bei ansteigender Spannung negativer Polarität zeigen die J - E -Kurven einen höheren Leckstrom und einen geringeren elektrischen Widerstand im Vergleich mit abfallendem elektrischen Feld

negativer Polarität (Zustand niedrigeren elektrischen Widerstandes LRS). In diesem LRS-Zustand verhalten sich die J - E -Kurven ähnlich zu denen mit positiver Polarität und können qualitativ mit dem SCLC-Szenario verstanden werden. Dennoch zeigt der Leckstrom des abfallenden elektrischen Feldes negativer Polarität einen um etwa zwei Größenordnungen niedrigeren Wert und damit einen höheren elektrischen Widerstand (HRS). Zusätzlich kommt es zu einer Veränderung der Form der J - E -Kurven in diesem HRS, welche mit:

$$J(E) \propto E \cdot \exp(\beta \cdot \sqrt{E}) \quad (31)$$

gefittet werden können. Die $J(E)$ Abhängigkeit, welche in Formel (31) beschrieben ist, kann entweder mit einer modifizierten Schottky-Emission (mSk) oder mit der zuvor genannten PF-Emission beschrieben werden. Dabei betrachtet die modifizierte Schottky-Emission die Injektion von Elektronen aus der Elektrode über die Schottky-Barriere in ein dielektrisches Material, das dicker als die mittlere freie Weglänge der Elektronen ist [101]. Der Unterschied zwischen diesen beiden Mechanismen zeigt sich in den unterschiedlichen β -Werten:

$$\beta_{mSk} = \frac{1}{2} \cdot e \cdot \sqrt{\frac{e}{\pi K \epsilon_0}} \quad (32)$$

$$\beta_{PF} = e \cdot \sqrt{\frac{e}{\pi K \epsilon_0}} \quad (33)$$

In den Gleichungen (32) und (33) wird die elektrische dielektrische Konstante K anstatt der statischen relativen dielektrischen Permittivität ϵ_r verwendet, da die Übergangszeit der Elektronen entweder durch die Schottky-Barriere oder die Elektronenfallen-Barriere deutlich kürzer ist als die Bewegung des Kristallgitters durch das elektrische Feld [102, 103]. Der $\beta \approx 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ C J}^{-1} \sqrt{\text{V m}}$ Parameter beschreibt die Steigung des linearen Bereichs der gemessenen $\ln(J/E)$ -Kurven, welche über $E^{1/2}$ aufgetragen sind (Abbildung 50b). Der Wert der elektrischen dielektrischen Konstante K für den PF-Mechanismus nach Gleichung (33) ergibt 4,9 und entspricht damit etwa dem zuvor gemessenen Wert von 4,8 [104] für Pt/BST/Pt-Varaktoren. Aufgrund dessen ist der Leckstrom im HRS bei abfallendem negativen E durch die Poole-Frenkel-Emission der Elektronen aus Elektronenfallen in der Bandlücke begrenzt. Wird der berechnete Wert für $K = 4,9$ und das zuvor erhaltene elektrische Feld $E_0 \approx 20 \text{ V}/\mu\text{m}$ benutzt, kann die BST-Elektronenfallen-Barrieren-Energie berechnet werden:

$$\beta_{PF} = \sqrt{\frac{e E_0}{\pi K \epsilon_0}} \approx 0,15 \text{ eV} \quad (34)$$

Diese Energie entspricht der Aktivierungsenergie von 0,15 eV von Sauerstoffleerstellen in dem perowskitischen Verwandten SrTiO_3 . Für SrTiO_3 wurde diese Energie mittels Photokapazitäts-Messungen bestimmt [105]. Deshalb können die Elektronenfallen in den hier vorgestellten BST-Varaktoren mit Sauerstoffleerstellen korreliert werden.

Der Leckstrom bei negativer Polarität lässt sich wie folgt erklären: Für den Zustand des geringen elektrischen Widerstands (LRS) ist das Fermi-Niveau mit der Erhöhung des negativen elektrischen Feldes näher an das Leitungsband angehoben. Sauerstoffleerstellen (Elektronenfallen) zwischen dem originalen und dem angehobenen Fermi-Niveau werden mit injizierten Elektronen gefüllt und der Leckstrom folgt dem SCLC-Mechanismus. Mit weiter steigendem negativen elektrischen Feld werden positiv geladene Sauerstoffleerstellen in Richtung der Platin-Elektroden gezogen und dort durch die injizierten Elektronen neutralisiert. Dadurch wird die Sauerstoffleerstellen-Konzentration an der Pt/BST-Grenzfläche reduziert, was zu einer Erhöhung der Schottky-Barriere führt [102, 106]. Sobald das elektrische Feld negativer Polarität reduziert wird, wird das Fermi-Niveau durch das Leitungsband abgesenkt. Durch die niedrige Konzentration von Sauerstoffleerstellen an der Pt/BST-Grenzfläche, ist die Schottky-Barriere hoch. Deshalb ist der Leckstrom durch die Poole-Frenkel-Emission, durch die Elektronen aus zuvor gefüllten Elektronenfallen, dominiert. Wenn das äußere elektrische Feld unter die Höhe der Pt/BST-Schottky-Barriere fällt, ist die Emission von Elektronen in das Dielektrikum von der Platin-Elektrode geblockt. Der Leckstrom ist dann niedrig und durch die thermische Anregung, die quasi unabhängig vom äußeren elektrischen Feld ist, dominiert. Die Höhe der Pt/BST-Schottky-Barriere ist von dem Wendepunkt der $\ln(J/E)$ -Steigung abgeleitet und beträgt etwa $E_{SB} \approx 0,9$ eV. Von dieser Schottky-Barrieren-Höhe kann die Konzentration von Sauerstoffleerstellen an der Pt/BST-Grenzfläche auf 10^{19} cm^{-3} abgeschätzt werden. Diese Konzentration nimmt vermutlich mit dem Abstand von der Pt-Elektrode zu [102].

Die Untersuchung der Depositionstemperatur des Dielektrikums BST auf SrMoO_3 -Bodenelektroden sowie der Variation des Sauerstoffdrucks hat gezeigt, dass hochkristalline, epitaktische BST-Dünnschicht-Varaktoren mittels PLD hergestellt werden können. Die Leckstrom-Mechanismen und Größenordnungen konnten durch die geringeren Depositionstemperaturen und höhere Sauerstoffdrücke verstanden und verbessert werden. Die besten Ergebnisse wurden für Niedertemperatur-Varaktoren bei $T = 470$ °C und einem Sauerstoffdruck von $P = 20$ bis 50 mTorr erzielt. Die Permittivität dieser Varaktoren betrug etwa $\epsilon \approx 440$ bei einer Steuerbarkeit von $n \approx 3,5$ und Mikrowellenverlust Werten von $Q \approx 40$ bis 50 . Höhere Sauerstoffdrücke führten zu einer Reduzierung der elektrischen Performanz aufgrund der Bildung einer isolierenden SrMoO_4 -Zwischenschicht an der SMO/BST-Grenzfläche. Zusätzlich ermöglicht die Abscheidung von BST bei niedrigen Temperaturen die Implementierung der Technologie in CMOS-Systeme, die durch eine maximale Temperaturakzeptanz von ca. 500 °C limitiert sind.

4.6. Einfluss der Titanstöchiometrie

Für die Untersuchung des Einflusses der Titanstöchiometrie und der BST-Target-Vorbehandlung mit Sauerstoff wurde eine Vielzahl an Varaktorproben hergestellt und analysiert. Die Proben wurden auf Abhängigkeit der Kennwerte (Steuerbarkeit, Q-Wert, Leckstrom und Permittivität) vom Titangehalt im verwendeten Target untersucht. Grundsätzlich wurde versucht für die Herstellung der Proben der einzelnen Serien alle Depositionsparameter konstant zu halten. Lediglich die Targets mit unterschiedlichen Titankonzentrationen wurden für die BST-Abscheidung ausgetauscht. Im Verlauf dieser Studie wurden Teile der PLD-Anlage modernisiert, wodurch die Depositionsparameter angepasst werden mussten.

Ziel dieser Studie war es, den Einfluss der Vorbehandlung der BST-Targets mit Sauerstoff sowie der Titankonzentration im Target auf die Performanz der Varaktoren zu untersuchen. Speziell die Leckstromdichten sollten durch eine verbesserte Stöchiometrie reduziert werden.

4.6.1. Untersuchung des Einflusses der Targetvorbehandlung mit Sauerstoff

Die Titan-Doping-Studie wurde neben der Untersuchung des Einflusses der Titanstöchiometrie, im direkten Vergleich genutzt, um eine Veränderung der Performanz durch das Vorbehandeln der Targets mit Sauerstoff, zu erforschen. Dafür wurden jeweils zwei BST-Targets (siehe 4.1 Targetherstellung) mit identischer Stöchiometrie hergestellt. Durch den FAST-Sinterprozess wird das Target reduziert und weist einen geringeren Sauerstoffgehalt auf. Zur Untersuchung, ob diese Reduktion des Targets einen Einfluss auf die Varaktor-Performanz hat, wurde jeweils eines der zwei Targets mit identischer Stöchiometrie bei 600 °C für 24 h im Muffelofen unter erhöhter Sauerstoffatmosphäre gegläht. Es wurden von jeder Stöchiometrie zwei Varaktorproben mittels PLD gewachsen, wobei eines der Targets sauerstoffvorbehandelt war und eines ohne Vorbehandlung genutzt wurde, um den direkten Einfluss der Vorbehandlung zu untersuchen.

Für die Dünnschichtherstellung wurden alle Parameter konstant gehalten, das genutzte Substrat war ein GSO-(110) bei einer Temperatur von 630 °C. Als Pufferschicht zwischen Substrat und Bodenelektrode wurde eine fünf Einheitszellen dicke STO-Schicht mit 0,64 J/cm² Laserenergiedichte (2 Hz Pulsfrequenz) im Vakuum gewachsen. Die Bodenelektrode aus SrMoO₃ wurde jeweils bei einer Laserenergiedichte von 0,97 J/cm² in einer Argonatmosphäre von 30 mTorr und einem Fluss von 15 sccm abgeschieden. Die Bodenelektrode wurde bei einer Laserpulstrate von 10 Hz zu einer Schichtdicke von etwa 500 nm gewachsen. Auf die Bodenelektrode wurde eine zehn Einheitszellen dicke STO-Schicht als Sauerstoffbarriere im Vakuum abgeschieden. Die BST-Schicht wurde bei einem Sauerstoffdruck von 1,6 mTorr und einem Sauerstofffluss von 1 sccm mit einer Laserwiederholrate von 4 Hz bei einer Laserenergiedichte von 0,64 J/cm² zu einer Dicke von ca. 50 nm gewachsen. Alle Proben wurden unmittelbar nach Abschluss des BST-Schichtwachstums im Vakuum abgekühlt. Eine Übersicht über alle hergestellten Proben ist in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Übersicht der hergestellten Proben der BST-Doping-Studie. Die Proben mit * markiert wurden von zuvor in Sauerstoff geglühten Targets hergestellt.

Stöchiometrie	BST-Dicke (nm)	BST c-Achsen-Gitterparameter (Å)	SMO-Dicke (nm)	SMO c-Achsen-Gitterparameter (Å)
$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ti}_{0,90}\text{O}_3$	50	$3,979 \pm 0,005$	472	$3,990 \pm 0,005$
$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ti}_{0,90}\text{O}_3^*$	52	$3,980 \pm 0,005$	627	$3,990 \pm 0,005$
$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ti}_{0,94}\text{O}_3$	Target bei der Synthese zerbrochen			
$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ti}_{0,94}\text{O}_3^*$	51	$3,973 \pm 0,005$	456	$3,990 \pm 0,005$
$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_3$	52	$3,963 \pm 0,005$	450	$3,990 \pm 0,005$
$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_3^*$	54	$3,978 \pm 0,005$	462	$3,990 \pm 0,005$
$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ti}_{1,00}\text{O}_3$	53	$3,977 \pm 0,005$	493	$3,990 \pm 0,005$
$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ti}_{1,00}\text{O}_3^*$	53	$3,972 \pm 0,005$	498	$3,990 \pm 0,005$
$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ti}_{1,03}\text{O}_3$	57	$3,972 \pm 0,005$	452	$3,990 \pm 0,005$
$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ti}_{1,03}\text{O}_3^*$	56	$3,970 \pm 0,005$	516	$3,990 \pm 0,005$
$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ti}_{1,07}\text{O}_3$	67	$3,973 \pm 0,005$	578	$3,989 \pm 0,005$
$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ti}_{1,07}\text{O}_3^*$	58	$3,973 \pm 0,005$	552	$3,990 \pm 0,005$
$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ti}_{1,10}\text{O}_3$	54	$3,976 \pm 0,005$	517	$3,989 \pm 0,005$
$\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ti}_{1,10}\text{O}_3^*$	52	$3,970 \pm 0,005$	467	$3,989 \pm 0,005$

Die Gitterkonstanten und Schichtdicken der einzelnen Schichten der Heterostruktur wurden mittels XRD bestimmt. Die epitaktische Beziehung zwischen den Schichten und dem Substrat wurde für alle Schichten mit RSM-Messungen validiert. Bei allen Proben wurde eine vergleichbar hohe Kristallqualität erreicht, alle Schichten zeigen Laue-Oszillationen im $2\theta/\omega$ -Scan, sowohl für SMO als auch für BST. Die Messungen über den gesamten Winkelbereich zeigen keine Fremdphasen.

Die RSM-Messungen validieren für alle Schichten eine Gitterkonstante, die in der Ebene der Gitterkonstante des GSO-(110)-Substrats entspricht ($3,967 \text{ Å}$). Eine Übersicht der Röntgenmessungen ist in Abbildung 51 dargestellt.

In dieser Studie wurde nur die Stöchiometrie der BST-Targets geändert, dementsprechend ist der c-Achsen-Gitterparameter für SMO quasi konstant. Bei der Betrachtung des c-Achsen-Gitterparameters der BST-Schichten lässt sich eine Verschiebung des Gitterparameters zu kleineren Einheitszellen mit steigender Titankonzentration beobachten. Bei der Abscheidung von BST mit einem geringem Sauerstoffpartialdruck ist davon auszugehen, dass BST sauerstoffreduziert aufwächst. Aufgrund der Sauerstoffleerstellen kommt es zu Coulomb-Abstoßung der Strontium- und Barium-Kationen, wodurch die Einheitszelle größer wird [107]. Die gesamte Heterostruktur ist jedoch auf dem Substrat fixiert, weshalb der Gitterparameter in der Ebene des Substrats bzw. der Bodenelektrode, dem SMO, entspricht. Daraus folgt, dass nur der c-Achsen-Gitterparameter auf Defekte reagieren kann. Der Gitterparameter für eine $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ -Keramik liegt bei $3,947 \text{ Å}$, daher ist zu erwarten, dass für vollständig oxidiertes BST der c-Achsenparameter kleiner als $3,947 \text{ Å}$ ist, um die Zugspannung durch die vorgegebenen a- und b-Achsen durch das Substrat zu kompensieren.

Die Abhängigkeit der Gitterparameter vom stöchiometrischen Verhältnis zwischen Barium und Strontium zu Titan wurde bereits für polykristalline BST-Schichten untersucht. Bei polykristallinen BST-Schichten bildet sich bei Titanüberschuss eine amorphe TiO_x -Phase an den Korngrenzen [108], um die Stöchiometrie strukturell zu kompensieren. Im Fall von Titanmangel wurden barium- und strontiumreiche Phasen wie $(\text{Ba,Sr})_2\text{TiO}_4$ in polykristallinen Schichten gefunden [109].

Bei den hier produzierten epitaktischen Schichten wurden keine zusätzlichen Phasen gefunden, weshalb der Mechanismus der Stöchiometriekompensation durch das Kristallgitter nicht eindeutig ist. Die einzige Abhängigkeit bei der Röntgenuntersuchung der Schichten stellt ein größerer c-Achsen-Gitterparameter mit steigendem Titangehalt dar. Eine solche Abhängigkeit wurde ebenfalls für polykristalline BST-Schichten veröffentlicht [109]. Im Fall der epitaktischen Schicht ist die Erklärung der Kompensation durch Sauerstoffleerstellen am wahrscheinlichsten. Für Titanmangel kommt es in der Einheitszelle zu Titanleerstellen, welche zur Wahrung der Ladungsneutralität mit positiv geladenen Sauerstoffleerstellen kompensiert werden. Durch diese Erhöhung der Sauerstoffleerstellen-Konzentration nimmt die Coulomb-Abstoßung der Barium- und Strontium-Ionen zu, wodurch die Einheitszelle größer wird.

Mit steigendem Titangehalt nimmt die Konzentration der Sauerstoffleerstellen im Kristallgitter ab, und die Coulomb-Abstoßung ist reduziert. Für den Fall des Titanüberschusses ist der Mechanismus der Kompensation durch das Kristallgitter ungeklärt. Durch die Epitaxie gibt es keine Korngrenzen, an denen sich titanreiche Phasen ausbilden können. Das Titanion (Ti^{4+}) hat eine größere positive Ladung als Barium (Ba^{2+}) und Strontium (Sr^{2+}). Die Substitution eines Strontium- oder Bariumplatzes würde dazu führen, dass zusätzliche Sauerstoffionen (O^{2-}) in der Einheitszelle untergebracht werden müssten. Die Substitution von je einem Barium- und einem Strontiumion durch nur ein Titanion zur Wahrung der Ladungsneutralität würde die Kristallstruktur zerstören.

Anhand der durchgeführten Messungen und Daten ist eine genaue Analyse der Kristallstruktur bei Titan-Überschuss nicht möglich. Eine genauere Untersuchung der Kompensation von Titan-Überschuss in epitaktischen BST-Schichten kann mittels Transmissions-Elektronen-Mikroskopie durchgeführt werden.

Die Vorbehandlung der Targets durch das Glühen in Sauerstoff hat keinen signifikanten Einfluss auf die kristallographischen Eigenschaften der BST-Schichten. Die c-Achsen-Gitterparameter unterscheiden sich nur marginal von den Werten der nicht vorbehandelten Targets.

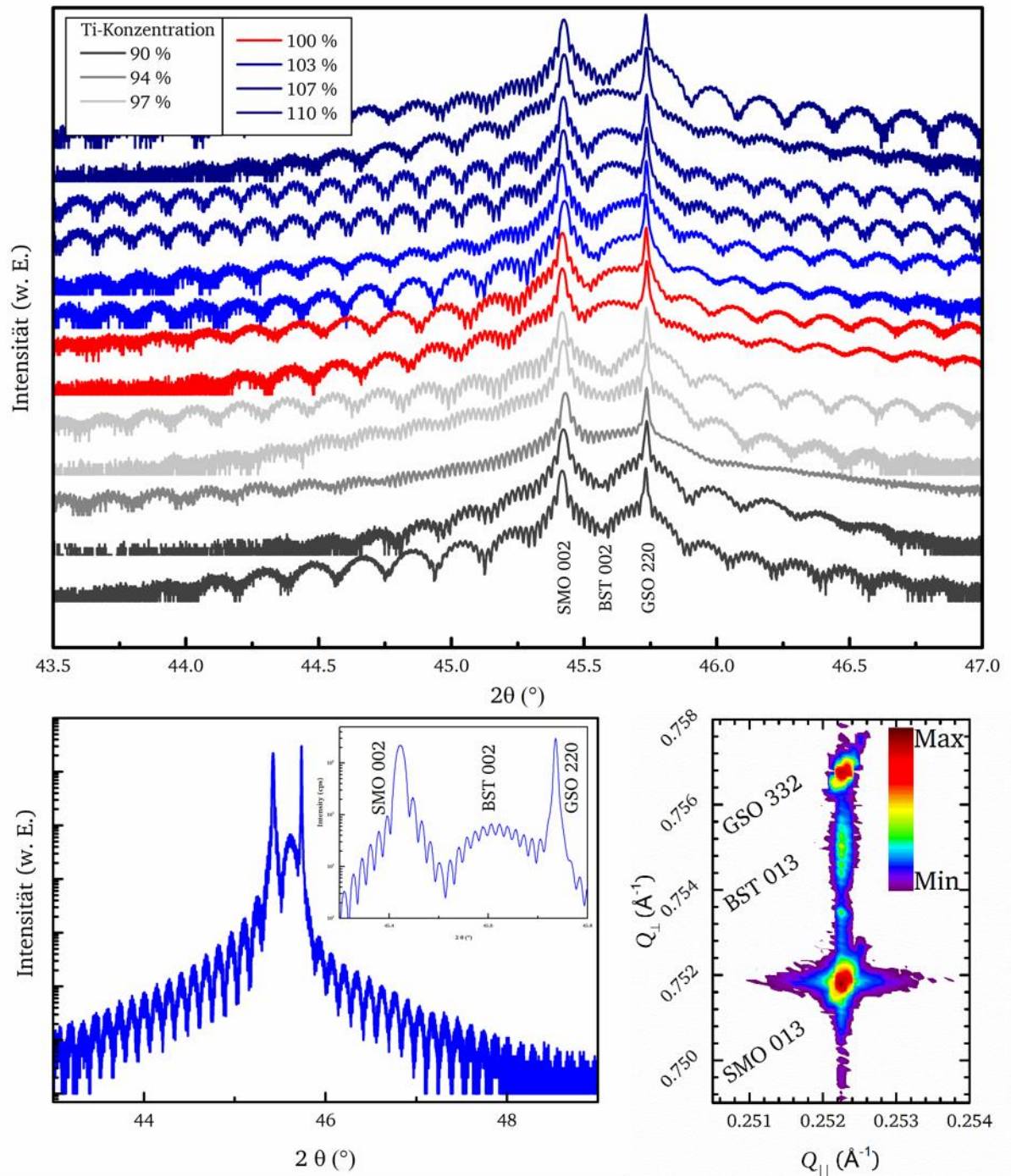


Abbildung 51: Röntgendiffraktogramm- im Bereich des GSO-220-Reflexes für alle gewachsenen Heterostrukturen (oben). Detaillierter $2\theta/\omega$ -Scan und RSM am Beispiel der $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{1.07}\text{O}_x$ -Probe (unten), die Laue-Oszillationen mit großer Periode kommen vom BST, die Oszillationen mit der kleinen Periode werden von der SMO-Schicht hervorgerufen (links), RSM der gleichen Probe (rechts).

Die Impedanz der Proben wurde gemessen und die elektrischen Kennwerte bestimmt. Die Kennwerte für Steuerbarkeit, Q -Wert und Leckstrom wurden zum Vergleich der Probenperformanz benutzt. Die elektrische Performanz der Proben ist aufgrund von hohen Leckstromwerten verringert. Für den Vergleich der Proben untereinander wurde jeweils ein Varaktor mit den kleinsten Elektrodendurchmessern gewählt und gegenübergestellt. Das

definierte Stromlimit liegt bei 10^6 A/m^2 und es kommt bei vielen Proben zu Verletzungen des Limits. Jedoch kann das Feld untersucht werden, bei dem die Stromdichte erreicht wurde.

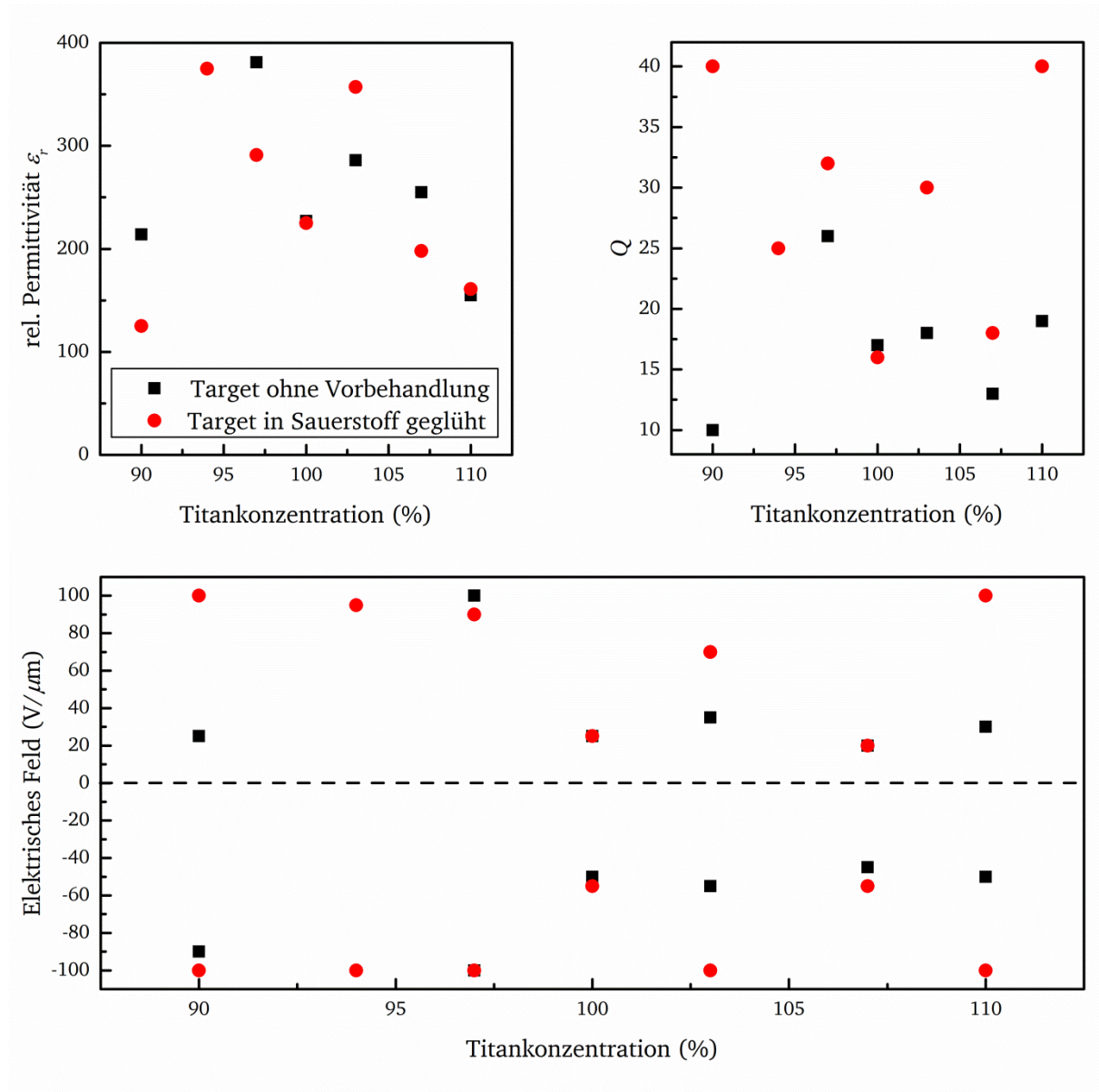


Abbildung 52: Darstellung der elektrischen Performanz (0 V, 1 GHz) über der Titankonzentration in den verwendeten Targets. Die in Sauerstoff geglühten Targets sind in rot, die nicht-behandelten Targets in schwarz dargestellt.

Die elektrischen Kenngrößen der Titanstudie sind in Abbildung 52 gezeigt. Eine Performanz-Abhängigkeit von der Titankonzentration in den Targets ist im Vergleich der Permittivität zu erkennen. Die Permittivität wurde aus den bekannten Dimensionen der Elektroden, der Schichtdicke sowie der gemessenen Kapazität bei 1 GHz im spannungsfreien Zustand berechnet. Diese nimmt mit steigendem Titangehalt bis hin zum stöchiometrischen Target zu. Die Permittivität zeigt ein Maximum bei 381 für eine Titankonzentration von 97 %. Mit weiter steigendem Titangehalt nimmt die Permittivität ab. Dieses Verhalten wurde auch bei polykristallinen BST-Schichten beobachtet und veröffentlicht [109]. Bei polykristallinen BST-Schichten wurde dieses Verhalten auf titanreiche Phasen an Korngrenzen zurückgeführt. Bei

epitaktischen Schichten ist der Mechanismus unklar, eine Hypothese ist eine erhöhte Defektkonzentration durch den Titanüberschuss in der BST-Schicht. Eine Abhängigkeit der elektrischen Performanz von der Titankonzentration lässt sich nur für die Permittivität erkennen. Eine Analyse der Steuerbarkeit ist aufgrund des problematisch hohen Leckstroms nicht möglich, da die relative Permittivität und damit die Steuerbarkeit kein symmetrisches Verhalten aufweisen. Nur die Proben mit einem Titangehalt von 90 und 110 %, bei vorbehandeltem Target, konnten über das gesamte elektrische Feld gemessen werden. Die Steuerbarkeiten für diese Proben liegen bei 72 bzw. 75 %. Die Betrachtung des Leckstroms kann nicht direkt ausgewertet und verglichen werden, da die absoluten Werte das gesetzte Messlimit übersteigen. Jedoch kann das kritische Feld analysiert werden, das zur kritischen Stromdichte geführt hat. Prinzipiell werden beim Anlegen eines positiven elektrischen Feldes Ladungsträger über die SMO-Bodenelektrode in das Dielektrikum injiziert. Bei negativen elektrischen Feldern findet die Injektion der Ladungsträger über die Gold/Platin-Topoelektrode statt. Aufgrund der unterschiedlichen Barrierehöhen an den Grenzflächen SMO/BST (0,3 eV) bzw. BST/Platin (0,9 eV) ist die Ladungsträgerinjektion an der SMO/BST-Grenzfläche höher [110]. Durch die größere Anzahl an Ladungsträgern im Dielektrikum bei positiv angelegtem Feld ist die kritische Leckstromdichte bei positiven Steuerspannungen früher erreicht. In Abbildung 52 unten ist das kritische Feld über der Titankonzentration aufgetragen. Es lässt sich erkennen, dass die Proben mit Titanmangel bei größeren elektrischen Feldern messbar sind, im Vergleich zu den Proben mit Titanüberschuss.

Im Vergleich der Proben mit gleicher Titanstöchiometrie ist eine Abhängigkeit von der Vorbehandlung der Targets für die Permittivitäten der Proben nicht signifikant. Proben von Targets, die nicht vorbehandelt wurden, zeigen höhere oder gleiche Permittivitätswerte, im Vergleich zu den Proben von den Targets, die in Sauerstoff geglüht wurden. Ein deutlicherer Unterschied lässt sich bei der Betrachtung des Q-Wertes erkennen. Bei diesem zeigen die Proben von sauerstoffgeglühten Targets höhere Werte, im Vergleich zu den Proben ohne Sauerstoffbehandlung. Der größte Unterschied ist bei der Betrachtung des kritischen elektrischen Feldes der Leckstrom-Messungen zu beobachten. Bei diesen Leckstrom-Messungen zeigen die Proben von vorbehandelten Targets ein größeres kritisches elektrisches Feld. Der Grund für das unterschiedliche Verhalten der Proben ist die Sauerstoffkonzentration während der Abscheidung. Diese ist höher, da eine größere Sauerstoffkonzentration im Target vorliegt. Dadurch ist auch die Sauerstoffkonzentration in den Schichten größer. Sauerstoffleerstellen sind der ausschlaggebende Defekt bei der Betrachtung von Leckströmen in BST-Dünnschichten. Ausgehend von diesen Ergebnissen führt die Vorbehandlung der Targets durch Glühen in Sauerstoff zu geringeren Leckströmen durch eine höhere Sauerstoffkonzentration in den BST-Schichten.

Parallel zu der von mir durchgeführten Untersuchung der Titan- und Targetvorbehandlung, wurde von Salg [71] die Grenzfläche zwischen der unteren Elektrode und dem Dielektrikum untersucht. Basierend auf diesen Ergebnissen, wurden die Depositionsparameter für die Abscheidung der BST-Schicht angepasst. Diese Anpassung ist in Einfluss des Sauerstoff-Hintergrunddrucks in Kapitel 4.5 dargestellt.

Für die zweite Untersuchung des Titaneinflusses auf die kristallographische und elektrische Performanz wurden nur die Targets verwendet, die zuvor in Sauerstoff geglüht wurden und in der ersten Untersuchung eine verbesserte Performanz gezeigt haben. Die Depositionsparameter wurden wieder für alle Proben konstant gehalten, für die Abscheidung der Grenzfläche zwischen Bodenelektrode und Dielektrikum wurde jeweils ein $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ -Target verwendet, das direkt nach dem Sintern in die Kammer geschleust wurde, ohne es vorher in Sauerstoff zu glühen.

Für die dielektrische Schicht und die Sauerstoffbarriere wurde eine Substrattemperatur von 470 °C verwendet. Der Sauerstoffdruck für die funktionale Schicht wurde auf 15 mTorr bei einem Fluss von 6 sccm, basierend auf den vorhergehenden Ergebnissen, gesetzt.

Die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse sind in Abbildung 53 dargestellt. Die *c*-Achsen-Gitterparameter wurden mittels Nelson-Riley bestimmt. Der BST-Gitterparameter variiert stark mit der Titankonzentration in den Targets. Bei Titanmangel zeigt der *c*-Achsen-Gitterparameter den größten Wert mit ca. $4,057 \pm 0,005$ Å und bei Titanüberschuss den kleinsten mit ca. $3,962 \pm 0,005$ Å. Durch den Titanmangel kommt es zu Leerstellen im Kristall, welche diesen tetragonal verzerren und der *c*-Achsen-Gitterparameter den größten Wert aufweist. Mit der Füllung dieser Leerstellen sinkt der Gitterparameter, nimmt nahezu den Substratwert an und bildet eine kubische Einheitszelle. Die Analyse der Gitterparameter mittels Nelson-Riley weist einen Fehler von etwa 0,005 Å auf, da die Reflexe der dünnen funktionalen BST-Schicht sehr breit sind.

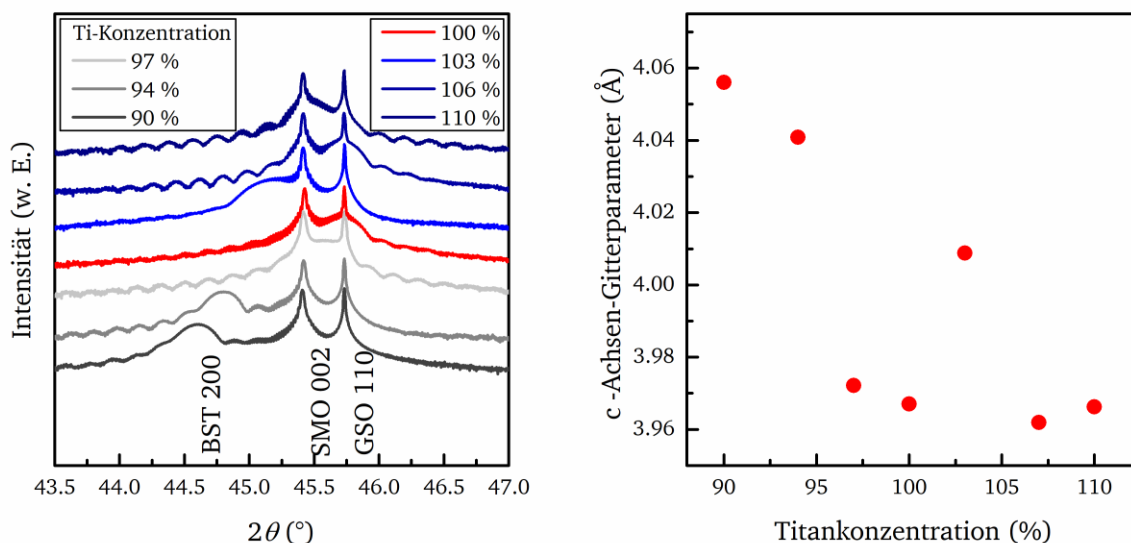


Abbildung 53: Röntgendiffraktogramm-Übersicht der zweiten Titanstudie bei höherem Sauerstoffdruck (links). Auswertung der *c*-Achsen-Gitterparameter der BST-Schicht (rechts).

Die elektrische Performanz wurde bei 1 GHz und einem elektrischen Feld von $\pm 100 \text{ V}/\mu\text{m}$ ($3,7 \text{ V}$) bestimmt. Für alle Proben der zweiten Studie konnte die Impedanz bei maximalem elektrischem Feld gemessen werden, der Leckstrom wurde durch die veränderten Abscheideparameter auf $\pm 200 \text{ A}/\text{m}^2$ gesenkt.

Der Einfluss der Titanstöchiometrie zeigt sich in der elektrischen Performanz deutlicher als in der ersten Studie bei niedrigerem Sauerstoffdruck. Der Verlauf der Permittivität ist der ersten Studie sehr ähnlich, mit steigendem Titangehalt steigt die Permittivität bis zu einem maximalen Wert von 320 für die stöchiometrische Probe $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Ti}_{1,00}\text{O}_3$. Auch für die Proben mit höherer Titankonzentration zeigt die Permittivität hohe Werte. Ein ähnliches Verhalten zeigt der Q-Wert, der Varaktor mit stöchiometrischem BST weist den höchsten Wert mit 40 auf, während die Q-Werte für die Varaktoren mit geringerem Titangehalt geringere Gütewerte aufweisen. Auch bei Proben mit höheren Titankonzentrationen ist der Q-Wert rückläufig. Einzig die Messung der Probe mit 103 %-Titan weicht stark von diesem Verlauf ab, dies könnte an Schwankungen der Prozessparameter bei der Herstellung liegen.

Die Leckströme der Varaktoren dieser Studie sind im Vergleich mit den Varaktoren, die bei niedrigerem Sauerstoffdruck hergestellt wurden, gering und größtenteils symmetrisch. Auffällig ist, dass die Leckströme der Varaktoren mit Titanmangel geringere Leckströme als die stöchiometrischen und überstöchiometrischen Proben aufweisen. Es ist bereits bekannt, dass der Leckstrom von polykristallinen BST-Varaktoren von der Titanstöchiometrie, durch die Bildung von titan- oder Ba/Sr-reichen Phasen, beeinflusst wird [108-111]. Eben dieses Verhalten zeigen auch die epitaktischen Varaktoren. Der erhöhte Leckstrom bei der stöchiometrischen Probe ist ein Ausreißer, bei der Untersuchung der Abscheideparameter mit erhöhtem Sauerstoffgehalt wurden auch Proben mit deutlich geringeren Leckstromwerten hergestellt. Die Steuerbarkeit aller Proben ist mit 60 bis 75 % für alle Proben hoch, nimmt jedoch mit steigendem Titangehalt zu.

Der Einfluss der Titankonzentration auf die elektrische Performanz ist für Titanmangel dominant. Für Titanüberschuss sind die Kennzahlen im Vergleich höher, jedoch nimmt der Leckstrom zu. Die genauen Mechanismen, die das elektrische Verhalten von BST in Abhängigkeit der Titanstöchiometrie beeinflussen, ist für epitaktische BST-Schichten noch nicht geklärt.

Zusätzlich zu den Hochfrequenzmessungen wurden auch elektrische Messungen im MHz-Bereich durchgeführt. Diese Messungen wurden in einer Masterarbeit von Christian Lampa mit dem Titel: „Influence of the Titanium Concentration on the Electrical Properties of Barium Strontium Titanate Tunable Capacitors“ durchgeführt [112]. In Abbildung 54 sind diese Messungen über der Titankonzentration in den verwendeten Targets aufgetragen. Die Messungen bei niedriger Frequenz wurden an den gleichen Proben durchgeführt wie die Hochfrequenzmessungen. Die Messungen bei 1 GHz wurden zuerst durchgeführt, dabei wurde die Probe mit 103 % Titangehalt zerstört, weshalb sie nicht bei 1 MHz gemessen werden konnte. Bei der Messung von Varaktoren im Niederfrequenzbereich werden die dielektrischen Verluste durch die BST-Schicht dominiert und die Elektrodeninflüsse können vernachlässigt werden. Bei der Hochfrequenzmessung können die Mikrowellenverluste der Elektroden nicht vernachlässigt werden, weshalb die elektrische Performanz bei höheren Frequenzen geringere Werte aufzeigt. Die Q-Werte, die bei niedriger Frequenz bestimmt wurden, zeigen daher etwa um den Faktor drei größere Werte. Dabei liegen die Q-Werte für die Proben mit Titanmangel

im Bereich von 75, während die stöchiometrischen Proben und die Proben mit Titanüberschuss Werte über 125 annehmen.

Der Vergleich der Messungen zeigt für die Permittivität und die Steuerbarkeit ähnliche Werte und einen ähnlichen Verlauf über die Titanstöchiometrie. Die Messungen bei unterschiedlichen Frequenzen zeigten keinen signifikanten Unterschied bei der Bestimmung der relativen Permittivität oder der Steuerbarkeit. Die Polarisierbarkeit über der Frequenz (Abbildung 2) weist im Frequenzbereich von 1 MHz bis 1 GHz gleiche Mechanismen auf. Zusätzlich ist der Unterschied der beiden Frequenzen nur drei Größenordnungen, weshalb kein direkter Einfluss der bestimmten Messwerte einen Trend von den verwendeten Frequenzen zeigt.

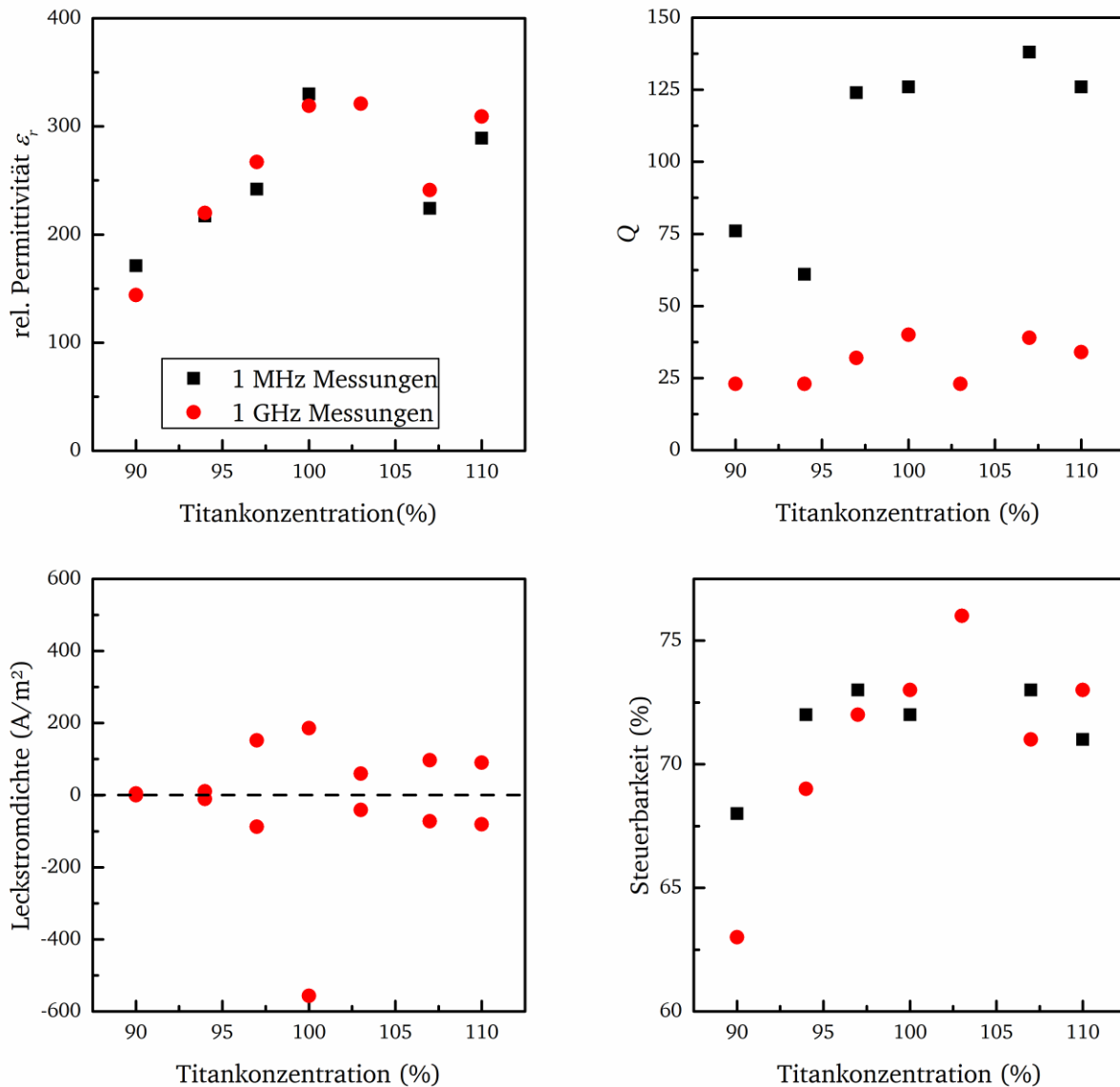


Abbildung 54: Elektrischen Performanz über der Titankonzentration in den verwendeten Targets, gemessen bei 1 MHz und 1 GHz. Die Steuerbarkeit wurde bei einem elektrischen Feld von $\pm 100 \text{ V}/\mu\text{m}$ bestimmt.

Die Varaktorkennzahlen bilden einen Trend mit der Titankonzentration in den vermessenen Proben ab. Für die Proben mit einem Titangehalt von weniger als 100 % kommt es zu Titanleerstellen in der Einheitszelle, dadurch wird die Möglichkeit der Polarisierung reduziert,

da die Leerstellen nicht zur Polarisierung beitragen können. Dementsprechend sind die Permittivität sowie die Q -Werte der Varaktoren reduziert. Durch die Titanleerstellen kommt es außerdem zu Sauerstoffleerstellen, um die Ladungsneutralität in der Einheitszelle aufrechtzuerhalten. Durch diese Sauerstoffleerstellen ist die Coulomb-Abstoßung der Barium- und Strontium-Kationen größer, was in einem größeren Gitterparameter zu sehen ist. Der c -Achsen-Gitterparameter ist größer, da die a - und b -Achsen-Gitterparameter auf dem Substrat verankert sind und diesem entsprechen. Durch diese epitaktische Beziehung kann keine Spannung im Kristall über die a - und b -Achse kompensiert werden, es kommt zu einer tetragonalen Verzerrung mit einem größeren c -Achsen-Gitterparameter. Die Abhängigkeit der Permittivität von BST-Varaktoren in Abhängigkeit von mechanischen Spannungen durch das epitaktische Wachstum ist bekannt [88].

Bei höheren Titankonzentrationen in der dielektrischen BST-Schicht nimmt die Konzentration der Titanleerstellen ab. Dadurch ist auch die Sauerstoffleerstellenkonzentration reduziert, wodurch der c -Achsen-Gitterparameter kleiner wird. Die Polarisierbarkeit im Dielektrikum steigt, weshalb die Permittivität und der Q -Wert maximale Werte annehmen.

Wenn die Titankonzentration im Target zur Herstellung der dielektrischen Schicht über 100 % liegt, ist die Einheitszelle mit Titan übersättigt. Die Gitterparameter sind von dieser Übersättigung nicht beeinflusst und zeigen eine ähnlich geringe tetragonale Verzerrung der Einheitszelle. Auch die elektrische Performanz der Varaktoren ist im gleichen Bereich, wie die der stöchiometrischen Proben. Einzig die Leckstromdichte nimmt mit steigendem Titangehalt zu. Eine genauere Analyse der genauen Gitterbesetzung der Titanionen bei Titanüberschuss wurde nicht durchgeführt. Eine Untersuchung mittels Transmissions-Elektronen-Mikroskopie kann klären, wo sich die Titanionen bei Titanüberschuss im Kristallgitter anordnen.

5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Dielektrikum $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ in der Verwendung als funktionale-Schicht in Volloxid-Varaktoren untersucht. Dafür wurden Heterostrukturen, bestehend aus dem hochleitfähigen Bodenelektrodenmaterial SrMoO_3 und der funktionalen BST-Schicht, getrennt von einer Sauerstoffdiffusionsbarriere, auf GdScO_3 -Substraten mittels gepulster Laserablation hergestellt. Durch die Untersuchung des Einflusses der Abscheideparameter wurden die kristallographischen und elektrischen Eigenschaften der Varaktoren verbessert. Die Performanz der optimierten Volloxid-Varaktoren übersteigt dabei die Kennwerte konventioneller platinbasierter Varaktoren und eröffnet dadurch ein neues Feld von volloxidischen steuerbaren Komponenten für die Verwendung in Mobilfunkgeräten.

Für die Herstellung der Varaktoren mit PLD wurden die Syntheserouten für die Herstellung der benötigten keramischen Targets von BST und SMO optimiert. Dabei hat sich gezeigt, dass für die Herstellung von SrMoO_4 -Targets die Kombination von kleinen Pulverpartikeln in Verbindung mit hohen Heizraten, im Bereich von 500 K/min, beim Sintern zu hohen relativen Dichten führt. So konnten SMO-Targets innerhalb von wenigen Minuten zu einer relativen Dichte von 96 % gesintert werden. Bei der Herstellung der BST-Targets hat sich eine Abhängigkeit der Sinter Temperatur von der Titanstöchiometrie gezeigt. Mit steigendem Titangehalt steigt auch die Starttemperatur des Sintervorgangs. Im Gegensatz zum Verlauf des Sinterprozesses vom SMO, wurden in den BST-Targets höhere relative Dichten bei längeren Sinterzeiten festgestellt. Dem Sauerstoffverlust während des Sintervorgangs in den BST-Targets wurde durch Glühen der Targets im Ofen bei erhöhtem Sauerstoffgehalt entgegengewirkt und die Performanz in den dünnen Schichten konnte dadurch gesteigert werden.

Die Schichtdicke der hochleitfähigen SrMoO_3 -Bodenelektrode wurde hochskaliert, sodass der Skin-Effekt zu keinen signifikanten Performanzverlusten führt. Die Bodenelektroden dicke wurde epitaktisch bis auf 5 μm gewachsen und es wurden funktionale Schichten bis 100 nm mit atomar genauen Grenzflächen abgeschieden und charakterisiert. Die epitaktische Beziehung für 5 μm dicke Bodenelektroden wurde mit RHEED, XRD und TEM validiert. Die elektrische Performanz dieser Varaktoren übertrifft alle bisher veröffentlichten Varaktorperformanzen im Lithiumionen-Batterie Spannungsbereich von 3,7 V.

Die funktionale BST-Schicht ist der bestimmende Faktor der elektrischen Performanz der steuerbaren Komponenten. Die Schichtdicke der funktionalen Schicht sowie die Topelektroden gröÙe bestimmen dabei die Kapazität. Zur Veränderung der Kapazität wurde die Schichtdicke der dielektrischen BST-Schicht variiert. Bei der Studie der Schichtdicke wurde eine kritische Schichtdicke von ca. 100 nm gefunden, ab welcher der Wachstumsmodus vom Monolagenwachstum zum 3D-Inselwachstum wechselt. Der Wechsel des Wachstumsmodus wurde mit RHEED-Aufnahmen verfolgt und die elektrische Performanz der Varaktoren mit einer funktionalen Schichtdicke größer als die kritische Schichtdicke ist stark verringert. Ein möglicher Grund dafür könnte eine höhere Defektdichte in der BST-Schicht sein, die sich aufgrund der wachsenden epitaktischen Spannungen in einer Veränderung des Wachstumsmodus zeigt.

Zusätzlich zur Schichtdicke wird die elektrische Performanz durch die Stöchiometrie der funktionalen Schicht beeinflusst. Die Laserenergiedichte während der Abscheidung der funktionalen Schicht ist der Depositionsparameter, der den größten Einfluss auf die Kationen-

stöchiometrie hat. Die Laserenergiedichte wurde variiert und es wurde eine direkte Abhängigkeit der Kationenstöchiometrie von der Laserenergiedichte gefunden. Diese Stöchiometrieänderung zeigt sich sowohl in der elektrischen Performanz, aber auch in der Veränderung der kristallographischen Eigenschaften. Es wurde eine Veränderung der c-Achsen-Gitterparameter mit der Laserenergiedichte gefunden. Diese Veränderung wurde durch XPS-Messungen auf das Kationenstöchiometrie-Verhältnis zurückgeführt. Dabei wurde die beste elektrische Performanz für das stöchiometrische Kationenverhältnis für $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$ gefunden. Für diese Varaktoren wurde auch der kleine c-Achsen-Gitterparameter mit $3,967 \text{ \AA}$ bei einer Laserenergiedichte von $0,65 \text{ J/cm}^2$ bestimmt.

Die Reduzierung der Leckstromdichte in den Varaktoren ist der Kernbestandteil dieser Arbeit. Dafür wurden verschiedene Sauerstoffdiffusionsbarrieren, Substrattemperaturen und Sauerstoffpartialdrücke für die Herstellung der Varaktoren verwendet. Die Herausforderung bei der Reduzierung der Leckstromdichte ist die Oxidierung der BST-Schicht bei gleichzeitigem Beibehalt der sauerstoffreduzierten SrMoO_3 -Bodenelektrode. Die oxidierende Sauerstoffatmosphäre bei der BST-Abscheidung konnte durch die Reduzierung der Substrattemperatur von $630 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $470 \text{ }^\circ\text{C}$, bei Beibehaltung des epitaktischen Wachstums, erhöht werden. So konnte der Sauerstoffpartialdruck um den Faktor 20 erhöht werden, wobei die Bodenelektrode durch die Sauerstoffdiffusionsbarriere geschützt blieb. Durch die Steigerung der Oxidation wurde die Leckstromdichte um mehrere Größenordnungen reduziert und eine bessere elektrische Performanz erreicht.

In polykristallinen BST-Schichten stellt die Titanstöchiometrie eine Herausforderung dar, da es bei Abweichungen des Kationenverhältnisses zu titanreichen- oder titanarmen Phasen an den Korngrenzen kommen kann. Durch die Verwendung von BST-Targets mit unterschiedlichen Titankonzentrationen wurde der Einfluss der Titanstöchiometrie in epitaktischen Schichten auf die kristallographischen und elektrischen Eigenschaften untersucht. Die Veränderung der Titanstöchiometrie bewirkt durch die Bildung von Defekten im Kristall eine tetragonale Verzerrung der BST-Einheitszelle. Dabei bewirkt ein Titanmangel eine Vergrößerung der c-Achsen-Gitterparameter, während dieser für stöchiometrisches BST und Titanüberschuss den kleinsten Wert annimmt. Die elektrische Performanz der Varaktoren zeigt ebenfalls eine Abhängigkeit von der Titankonzentration, so nimmt diese mit steigendem Titangehalt zu, wobei die stöchiometrischen Proben die höchste Performanz zeigten. Bei Titanüberschuss ist die Performanz reduziert.

Durch das Variieren der Abscheideparameter, wird hauptsächlich die Stöchiometrie der BST-Schichten beeinflusst. Dabei gilt es jedoch zu unterscheiden, ob die unterschiedlichen Parameter die Kationen- oder Anionenstöchiometrie beeinflussen. Diese Veränderung der Stöchiometrie der BST-Varaktoren hat einen direkten Einfluss auf die epitaktischen- und damit mechanischen-Spannungen der BST-Schichten. Diese Spannungen wirken sich direkt auf die elektrische Performanz der Varaktoren aus. In dieser Arbeit wurden durch die Optimierung der Abscheideparameter Varaktoren mit geringen epitaktischen Spannungen hergestellt, die eine hohe elektrische Performanz aufweisen.

Die erreichte elektrische Performanz mit einer Permittivität von über 300, Steuerbarkeiten von mehr als 3 bei einer Steuerspannung von $3,7 \text{ V}$, Mikrowellenverlustwerten von über 100 im GHz-Bereich und geringen Leckstromdichten von 100 A/m^2 bei Frequenzen bis 5 GHz , ermöglichen den Einsatz der Volloxid-Varaktoren in Mikrowellengeräten. Speziell die

Anwendung der Volloxid-Varaktoren in mobilen Geräten im Lithiumionen-Batterie Spannungsbereich von 3,7 V ist vorteilhaft.

6. Ausblick

Zur Verbesserung der elektrischen Performanz der Volloxid-Varaktoren ist die Untersuchung des Einflusses der mechanischen Spannungen sowie der Sauerstoffstöchiometrie von großer Wichtigkeit. Dafür könnten andere Materialien für die Sauerstoffdiffusionsbarriere verwendet werden. Diese Materialien müssen die Sauerstoffdiffusion stärker verlangsamen, als das in dieser Arbeit verwendete SrTiO_3 oder $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{TiO}_3$. Eine Möglichkeit wäre die zusätzliche Dotierung von BST mit beispielsweise Eisen, um die Sauerstoffdiffusion stärker zu verlangsamen, sodass für die Abscheidung von BST höhere Sauerstoffpartialdrücke verwendet werden können.

Eine weitere Steigerung der elektrischen Performanz könnte durch das Dotieren der funktionalen Schicht erreicht werden. Dabei könnte sowohl das Barium- zu Strontiumverhältnis verändert werden, aber auch zusätzliche Dotierelemente, wie Mangan verwendet werden. Dabei wäre zu erwarten, dass die Veränderung des Barium- zu Strontiumverhältnisses einen Einfluss auf den Gitterunterschied zwischen SMO und BST hat. Das Dotieren mit Mangan wurde bereits an Platin-Varaktoren untersucht und hat einen Einfluss auf die Leckstromdichte, die Reduzierung dieser würde die Performanz ebenfalls steigern. Zusätzlich zur Steigerung der dielektrischen Eigenschaften der BST-Schicht könnte auch die elektrische Leitfähigkeit der Bodenelektrode verbessert werden. Ein Einfluss von Dotierung auf die Leitfähigkeit von SrMoO_3 wäre auch eine Möglichkeit.

Zusätzlich zu den Untersuchungen an den Schichtmaterialien selbst kann auch das Trägermaterial verändert werden. Erste Versuche zur Herstellung von Volloxid-Varaktoren auf SrTiO_3 -Beschichteten Siliziumsubstraten wurden bereits erfolgreich durchgeführt. Auch das Wachstum von SrMoO_3 auf Substraten mit größeren und kleineren Gitterkonstanten wurden bereits von Salg [70] durchgeführt. Die Herstellung eines Varaktors auf diesen Substraten könnte zu geringeren Gitterunterschieden führen, wodurch sich die elektrische Performanz steigern ließe.

Für die Skalierung der Volloxid-Varaktortechnologie hin zu einem kommerziellen Produkt ist die Abscheidung auf Silizium jedoch unumgänglich. Ebenso ist die Abscheidungsmethode der gepulsten Laserabscheidung nicht für die großtechnologische Herstellung geeignet. Die Abscheidung von epitaktischen SrMoO_3 -Schichten mittels Sputtern wäre ein erster zu erzielender Meilenstein, gefolgt von der Abscheidung von SMO auf großen Siliziumsubstraten. Zusätzliche Untersuchungen zur Langzeitstabilität sowie der temperaturabhängigen elektrischen Performanz der Varaktoren könnte für die Entwicklung eines industriellen gefertigten Volloxid-Varaktors von Interesse sein.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Der Effekt des elektrischen Feldes: (a) elektrische Polarisation, (b) ionische Polarisation, orientierungs Polarisation. Die Pfeile zeigen die Dipole an.....	5
Abbildung 2: Der Beitrag der verschiedenen Polarisierungsmechanismen zur Gesamtpolarisation in Abhängigkeit der Frequenz.	6
Abbildung 3: Permittivität und abgeleitete Steuerbarkeit eines Voll-Oxid-Varaktors mit einer funktionalen Schichtdicke von 100 nm [26] bei einer Frequenz von 1 GHz.....	8
Abbildung 4: Mikrowellenverluste (Q) eines 10-pF-Kondensators über der Frequenz (links) [27]. Mikrowellenverluste über der Frequenz eines Voll-Oxid-Varaktors mit und ohne angelegtem elektrischen Feld (rechts).	9
Abbildung 5: Die zwei unterschiedlichen Geometrien für Dünnschichtvaraktoren, links der Interdigitalkondensator und rechts der Metall-Isolator-Metall-Kondensator.....	10
Abbildung 6: Schematischer Querschnitt eines Voll-Oxid-Varaktors (links). Die Schichtdicken der einzelnen Schichten wurden im Verlauf dieser Arbeit variiert. Die Form der Topelektrode ist in der Mitte dargestellt, dabei sind die ausschlaggebenden Größen der Durchmesser d des inneren Pads und der Abstand zwischen innerer und äußerer Elektrode a . Eine schematische Struktur der Photolithographiemaske ist rechts dargestellt, auf einer Probe mit einer Größe von $5 \times 5 \text{ mm}^2$ wurden 36 verschiedene Bauteile realisiert.....	11
Abbildung 7: Kristallstruktur des kubischen Perowskits SrTiO_3	12
Abbildung 8: Spezifischer Widerstand über der Gitterkonstante für leitfähige Oxide und Metalle und Gitterkompatibilität zu GdScO_3 und $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$	14
Abbildung 9: Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Konstante von $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ -Keramiken für verschiedene kation-stöchiometrische Zusammensetzungen x [13].	15
Abbildung 10: Permittivitätsverhalten in Abhängigkeit der Temperatur mit ferroelektrischem-paraelektrischem-Übergang bei T_C und der Hysterese der Polarisation des ferroelektrischen- und paraelektrischen-Zustands (oben). Verteilung der freien Energie über der Auslenkung des Titan Ions (unten).....	17
Abbildung 11: Schematische Darstellung des PLD-Systems zu Herstellung von dünnen Schichten [49].....	20
Abbildung 12: Schematischer Aufbau der RHEED-Anlage in der Vakuumkammer zur Abscheidung von dünnen Schichten und Bildung des Elektronenbeugungsbildes.	21
Abbildung 13: Intensitätssoszillationen des reflektierten Strahls von einer rekonstruierten Oberfläche während des Dünnschichtwachstums. Maxima treten bei atomar flachen Oberflächen ($\theta = 0$ und $\theta = 1$) auf, Minima bei komplett ungeordneten Oberflächen ($\theta = 0,5$). Die Periode der Oszillationen entspricht exakt dem Wachstum einer Monolage [62].	21
Abbildung 14: Wachstumsmodi des Dünnschichtwachstums, (links) eine Monolage im 2D-Modus nach Frank-van der Merwe. (Mitte), 1,5 Monolagen im 2D-Modus und (rechts), 3D-Inselwachstum nach Volmer-Weber. Das Elektronenbeugungsbild (RHEED) der verschiedenen Modi ist oberhalb der Schichten dargestellt.	24
Abbildung 15: Schematische Darstellung zur Herleitung der Bragg-Gleichung.....	25

Abbildung 16: Darstellung der Ewald-Kugel am Beispiel eines GdScO_3 (110) Substrats. Die Bragg-Gleichung ist für den 220-Reflex erfüllt (links). Messung entlang der c -Achse eines GdScO_3 (110) Substrats.	26
Abbildung 17: Prinzip der Gitterparameterbestimmung nach Nelson-Riley [65].	27
Abbildung 18: Darstellung der Röntgen-Reflektivität als Funktion der Intensität über dem 2θ -Winkel. Die Beschriftungen beschreiben, welche Parameter aus der Messung extrahiert werden können [67].	28
Abbildung 19: Schematische Darstellung eines RSM (links) und die Messung eines RSM um den GSO 332 Reflex (rechts) einer Varaktor-Heterostruktur mit SMO-Bodenelektrode und BST-Dielektrikum.	29
Abbildung 20: Ablauf der Festkörpersynthese einer Keramik.	31
Abbildung 21: Verdeutlichung der Sinterabschnitte von links nach rechts, loses Pulver, erste Sinterstufe mit Sinterhalsausbildung, Wachstum der Sinterhalse und offene Porosität und abgeschlossenes Sintern mit Korngrenzen und geschlossener Porosität.	32
Abbildung 22: Schematischer Aufbau einer Sinteranlage für feldaktiviertes Sintern.	34
Abbildung 23: Beispiel der Röntgencharakterisierung einer Varaktorprobe: a) $2\theta/\omega$ -Scan über den Winkelbereich von 15° bis 115° zur Bestimmung der Gitterparameter, b) hochaufgelöster $2\theta/\omega$ -Scan zur Bestimmung der Schichtdicken über die Laue-Oszillationen, c) Rocking-Kurven am SMO- und BST-(002)-Reflex, d) RSM zur Bestimmung der Gitterparameter parallel zur Oberfläche, e) Reflektivitätsmessung zur Bestimmung der Dichte und der Schichtdicke von BST.	38
Abbildung 24: Schematische Darstellung der Strukturierung der Proben mittels Photolithographie-Lift-Off-Prozess.	39
Abbildung 25: Vergleich der Partikelgrößen nach Mahlen der Pulver in der Kugelmühle und manuell in einem Mörser.	42
Abbildung 26: FAST-Sinterprozess für SMO, die Verdichtung über die Z-Achsen-Bewegung ist oben dargestellt, die auf das Pulver wirkende Kraft in der Mitte und die Sinter Temperatur sowie die verwendete Stromstärke unten.	43
Abbildung 27: Röntgendiffraktogramm für ein gesintertes SMO-Target mit einer Dichte von ca. 96% (oben), Referenz Daten (unten) [74].	44
Abbildung 28: FAST-Sinterprozess für BST, die Verdichtung über die Z-Achsen-Bewegung ist oben dargestellt, die auf das Pulver wirkende Kraft in der Mitte und die Sinter Temperatur sowie die verwendete Stromstärke unten.	45
Abbildung 29: Röntgendiffraktogramm für ein gesintertes BST-Target mit einer Dichte von ca. 97% (oben), Referenz Daten (unten) [76].	46
Abbildung 30: Röntgendiffraktogramme der BST-Pulver nach dem Kalzinieren für alle Stöchiometrien (links) und der gesinterten Targets (rechts), der amorphe Untergrund stammt vom Kunststoff-Probenhalter, die Fremdphasen sind mit * gekennzeichnet.	47
Abbildung 31: Z-Achsen-Verschiebung beim FAST-Sintervorgang in Abhängigkeit der Zeit für verschiedene Ti-Konzentrationen im BST.	47
Abbildung 32: (a) RHEED-Beugungsbilder der einzelnen Schichten und (b) Wachstums-Oszillationen des gebeugten Elektronenstrahls, die Pfeile zeigen Start und Ende der Abscheidung. (c) HAADF-STEM-Bild der Varaktor-Heterostruktur, (d) und (e)	

hochaufgelöste HAADF-STEM-Bilder mit Intensitätsprofilen der Elemente an den Grenzflächen der Heterostruktur [26].	49
Abbildung 33: XRD Heterostruktur mit 5 μm SMO-Bodenelektrode, (a) $2\theta/\omega$ -Messung der Umgebung des GSO-220-Reflexes, (b) Rockingkurven SMO-002, BST-002 und GSO-220, (c) RSM um den GSO-332-Reflex.	50
Abbildung 34: XPS-Spektren für (a) $\text{Sr}3d$, (b) $\text{Mo}3d$, (c) $\text{O}1s$ und (d) relative atomare Konzentration von Strontium und Molybdän gemessen an 20 unterschiedlichen Positionen von vier SrMoO_3 -Proben, die mit PLD hergestellt wurden.	51
Abbildung 35: (a) Relative Permittivität und Steuerbarkeit in Abhängigkeit der Bias-Spannung, (b) Frequenzabhängigkeit des Q-Werts, (c) Leckstromdichte als Funktion des elektrischen Feldes, (d, e) CQF (englisch Commutation Quality Factor) und VPF (englisch Voltage Performance Factor) in Abhängigkeit der Frequenz [18, 22-25, 81].	52
Abbildung 36: RHEED-Beugungsbild bei einer BST-Schichtdicke von ca. 100 nm der Proben mit einer maximalen Schichtdicke von 168 nm (links) und 320 nm (rechts).	55
Abbildung 37: RHEED-Oberflächenbild der vier Varaktor-Heterostrukturen mit unterschiedlichen funktionalen BST-Schichtdicken. Ende der SMO-Abscheidung (links), Ende der Sauerstoff-Diffusionsbarriere (Mitte) und Ende der BST-Abscheidung (rechts)	56
Abbildung 38: $2\theta/\omega$ -Messung um den GSO-220-Reflex für unterschiedliche BST-Schichtdicken (oben links). RSM der Probe mit BST-Schichtdicke von 40 nm (oben rechts). Rockingkurven des BST-002-Reflexes der unterschiedlichen Dicken (unten links) sowie Röntgenreflektivitäts-Messungen (unten rechts).	57
Abbildung 39: Mikrowelleneigenschaften der Varaktoren mit unterschiedlicher BST-Schichtdicke. Die Werte sind über alle Varaktoren mit 20- μm -Elektrodendurchmesser gemittelt. Die grau gepunkteten Linien zeigen Minimum und Maximum an, während die farbigen Punkte die Durchschnittswerte repräsentieren.	60
Abbildung 40: RHEED-Beugungsbilder aller Laserenergiedichten nach Abschluss der BST-Abscheidungen.	62
Abbildung 41: $2\theta/\omega$ -XRD-Messungen um den GSO-220-Reflex der Varaktor-Heterostrukturen mit unterschiedlicher BST-Laserenergiedichte.	64
Abbildung 42: Stöchiometrie der BST-Schichten gemessen mit XPS. Die gestrichelte Linie stellt das perfekte stöchiometrische Verhältnis in BST dar (rechts). Analyse der c – Achsen Gitterparameter. Die gestrichelte Linie zeigt den pseudokubischen Gitterparameter von GSO an, während die gepunktete Linie den theoretischen c -Achsen-Gitterparameter eines vollständig sauerstoffgesättigten BST auf GSO anzeigt.	65
Abbildung 43: Elektrische Performanz über der Laserenergiedichte, Permittivität (links) und Q-Wert in schwarzen Rechtecken und die Steuerbarkeit in roten Punkten (rechts).	65
Abbildung 44: θ - 2ω -XRD-Messungen der BST-Schichten auf GSO-(110) bei einem Sauerstoffdruck von 8 mTorr für verschiedene Substrattemperaturen mit den RHEED-Beugungsbildern der Schichten bei verschiedenen Abscheidetemperaturen (rechts).	67
Abbildung 45: XRD-Messungen der Varaktor-Heterostrukturen auf GSO-(110)-Substraten, mit den BST-Schichten, hergestellt bei verschiedenen Sauerstoffdrücken. Die Veränderung der BST-(002)-Gitterparameter ist mit gestrichelten Linien dargestellt.	68
Abbildung 46: Abhängigkeit der BST-Gitterparameter vom Sauerstoffdruck (links) für verschiedene Temperaturen. Die gestrichelte Linie zeigt den pseudokubischen	

Gitterparameter $a^* = 3.967 \text{ \AA}$ des GSO-Substrats, die gepunktete Linie zeigt den theoretischen c -Achsen-Gitterparameter einer voll sauerstoffgesättigten BST-Schicht auf GSO. Die RSM-Messungen um den GSO-332-Reflex für einen Varaktor hergestellt bei $630 \text{ }^\circ\text{C}$ und 8 mTorr sowie $470 \text{ }^\circ\text{C}$ und 150 mTorr (rechts).....	70
Abbildung 47: (a) relative dielektrische Permittivität ϵ_r und Steuerbarkeit n ($\pm 100 \text{ V}/\mu\text{m}$) für die Varaktoren mit der BST-Wachstumstemperatur von $470 \text{ }^\circ\text{C}$ und $P = 35 \text{ mTorr}$ (schwarze Rechtecke) und $T = 630 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $P = 8 \text{ mTorr}$ (rote Kreise). Abhängigkeit von (b) ϵ , (c) $n(100\text{V}/\mu\text{m})$ und (d) $Q(100\text{V}/\mu\text{m})$ vom Sauerstoffdruck während der Abscheidung. Die drei unterschiedlichen Sauerstoffbereiche sind farblich hervorgehoben, pink (Region 1), weiß (Region 2) und hellblau (Region 3).	71
Abbildung 48: (a) Theoretisch berechnete Dicke der SrMoO_4 -Schicht an der BST/SMO-Grenzfläche und (b) schematische Darstellung der Sauerstoffsättigung der BST-Schicht mit steigendem Sauerstoffdruck.	74
Abbildung 49: Leckstromdichte der Hochtemperatur-Varaktoren (a) und Niedertemperatur-Varaktoren (b) über dem angelegten elektrischen Feld für verschiedene Sauerstoffdrücke. Der Einschub in (b) zeigt die Leckstromdichte der Hochtemperatur- (Rechtecke) und Niedertemperatur-Varaktoren (Kreise) bei $E = 10 \text{ V}/\mu\text{m}$ als Funktion des Sauerstoffdrucks.	75
Abbildung 50: (a) $J(E)$ Abhängigkeit für positive Spannungen des Hochtemperatur-Varaktors mit $P = 8 \text{ mTorr}$ (Rechtecke) und des Niedertemperatur-Varaktors mit $P = 35 \text{ mTorr}$ (Kreise) gefittet für das Szenario eines raumladungsbegrenzten Strom- Mechanismus bei $E = 30$ bis $100 \text{ V}/\mu\text{m}$ mit $J \propto E^{3.9}$ für den Hochtemperatur-Varaktor und $J \propto E^{2.35}$ für den Niedertemperatur-Varaktor. Im Bereich $E = 7$ bis $20 \text{ V}/\mu\text{m}$ folgt die $J(E)$ Abhängigkeit der Funktion $J \propto E \cdot \exp\beta E$, was mit dem Poole-Frenkel-Mechanismus der Emission von Elektronen aus Elektronenfallen korreliert. Der Einschub zeigt die Berechnung des Exponenten N der Polynomfunktion als Funktion von $\log(E)$. (b) $J(E)$ Abhängigkeit für das Abfallende negative elektrische Feld E des Hochtemperatur-Varaktors bei $P = 8 \text{ mTorr}$, aufgetragen als $\ln(J/E)$ gegen E und im Bereich $E = 4$ bis $10 \text{ V}/\mu\text{m}$ gefittet mit einer geraden Poole-Frenkel Linie mit der Steigung $\beta \approx 1.35 \cdot 10^{-3} \text{ CJ-1Vm}$ Die Höhe der Pt/BST Schottky-Barriere beträgt $E_{\text{SB}} \approx 0.9 \text{ eV}$	77
Abbildung 51: Röntgendiffraktogramm- im Bereich des GSO-220-Reflexes für alle gewachsenen Heterostrukturen (oben). Detaillierter $2\theta/\omega$ -Scan und RSM am Beispiel der $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{1.07}\text{O}_x$ -Probe (unten), die Laue-Oszillationen mit großer Periode kommen vom BST, die Oszillationen mit der kleinen Periode werden von der SMO-Schicht hervorgerufen (links), RSM der gleichen Probe (rechts).....	83
Abbildung 52: Darstellung der elektrischen Performanz (0 V , 1 GHz) über der Titankonzentration in den verwendeten Targets. Die in Sauerstoff geglühten Targets sind in rot, die nicht-behandelten Targets in schwarz dargestellt.	84
Abbildung 53: Röntgendiffraktogramm-Übersicht der zweiten Titanstudie bei höherem Sauerstoffdruck (links). Auswertung der c -Achsen-Gitterparameter der BST-Schicht (rechts).....	86
Abbildung 54: Elektrischen Performanz über der Titankonzentration in den verwendeten Targets, gemessen bei 1 MHz und 1 GHz . Die Steuerbarkeit wurde bei einem elektrischen Feld von $\pm 100 \text{ V}/\mu\text{m}$ bestimmt.	88

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Abmessungen der verschiedenen Padgrößen und zugehörigen Abständen zwischen innerer und äußerer Elektrode.	11
Tabelle 2: Hergestellte BST-Targets zur Untersuchung des Sauerstoffeinflusses im Target auf die elektrische Performanz der Varaktoren.	46
Tabelle 3: Eindringtiefe des elektrischen Feldes in Abhängigkeit der Frequenz mit einer angenommenen SMO-Leitfähigkeit von $40 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ [26].	48
Tabelle 4: Wachstumsparameter zur Herstellung von Varaktor-Heterostrukturen mit $5 \mu\text{m}$ dicken Bodenelektroden	49
Tabelle 5: Übersicht der hergestellten Proben der BST-Doping-Studie. Die Proben mit * markiert wurden von zuvor in Sauerstoff geglühten Targets hergestellt.	81

Literaturverzeichnis

1. Faccio, D., M. Clerici, and D. Tambuchi, *Revisiting the 1888 Hertz experiment*. American Journal of Physics, 2006. **74**(11): p. 992-994.
2. Schnabel, P., *Kommunikationstechnik-Fibel*. 2003: Books on Demand.
3. Hyo-Jin Nama, D.-K.C., Won-Jong Leea, *Formation of hillocks in Pt/Ti electrodes and their effects on short phenomena of PZT films deposited by reactive sputtering*. Thin Solid Films, 2000.
4. Philip D. Hren, H.A.-S., A. I. Kingon, *Hillock Formation in Platinum Films*. Materials Research Society, 1992. **260**.
5. Jung, W.W., et al., *Platinum(100) hillock growth in a Pt/Ti electrode stack for ferroelectric random access memory*. Applied Physics Letters, 2003. **83**(11): p. 2160-2162.
6. Zhang, X.-Y., et al., *Tunable patterned ferroelectric parallel-plate varactors for matching network*. Solid-State Electronics, 2009. **53**(9): p. 993-997.
7. STMicroelectronics, P.S.-G.t.i.c. <https://www.st.com/resource/en/datasheet/stptic-27g2.pdf>. [cited 2020 03. Juli].
8. Khamchane, K., et al., *Ba_{0.25}Sr_{0.75}TiO₃ thin-film varactors on SrRuO₃ bottom electrode*. Journal of Applied Physics, 2006. **99**(3).
9. Rundqvist, P., et al., *dc and microwave resistivities of SrRuO₃ films deposited on SrTiO₃*. Journal of Applied Physics, 2003. **93**(2): p. 1291-1297.
10. Radetinac, A., et al., *Highly conducting SrMoO₃ thin films for microwave applications*. Applied Physics Letters, 2014. **105**(11).
11. Tilley, R.J.D., *Understanding Solids The Science of Materials*. Wiley. 2013.
12. Gevorgian, S., *Ferroelectrics in Microwave Devices, Circuits and Systems*. Springer - Verlag, London. 2009.
13. Tagantsev, A.K., et al., *Ferroelectric materials for microwave tunable applications*. Journal of Electroceramics, 2003. **11**(1-2): p. 5-66.
14. Setter, N., *Electroceramic-Based MEMs*. 2005: Springer.
15. Vorobiev, A., P. Rundqvist, and S. Gevorgian, *Microwave loss mechanisms in Ba_{0.25}Sr_{0.75}TiO₃ films*. Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology, 2005. **118**(1-3): p. 214-218.
16. Subramanyam, G., et al., *Challenges and opportunities for multi-functional oxide thin films for voltage tunable radio frequency/microwave components*. Journal of Applied Physics, 2013. **114**(19): p. 191301.
17. Bao, P., et al., *Barium strontium titanate thin film varactors for room-temperature microwave device applications*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2008. **41**(6): p. 063001.
18. Vorobiev, A., et al., *Silicon substrate integrated high Q-factor parallel-plate ferroelectric varactors for microwave/millimeterwave applications*. Applied Physics Letters, 2003. **83**(15): p. 3144-3146.
19. Rundqvist, P.r., et al., *The effect of SiO₂, Pt, and Pt/Au templates on the microstructure and permittivity of Ba_xSr_{1-x}TiO₃ films*. Journal of Applied Physics, 2006. **100**(11).
20. Rundqvist, P., et al., *Large signal circuit model of parallel-plate ferroelectric varactors*. Journal of Applied Physics, 2006. **100**(7).
21. Mikheev, E., et al., *Electric field-tunable Ba_xSr_{1-x}TiO₃ films with high figures of merit grown by molecular beam epitaxy*. Applied Physics Letters, 2012. **101**(25): p. 252906.
22. Freeze, C.R. and S. Stemmer, *Role of film stoichiometry and interface quality in the performance of (Ba,Sr)TiO₃ tunable capacitors with high figures of merit*. Applied Physics Letters, 2016. **109**(19).
23. Tombak, A., et al., *Tunable Barium Strontium Titanate Thin Film Capacitors for RF and Microwave Applications*. 2002.

24. Meyers, C.J.G., et al., *(Ba,Sr)TiO₃ tunable capacitors with RF commutation quality factors exceeding 6000*. Applied Physics Letters, 2016. **109**(11).
25. Meyers, C.J.G., et al., *Effect of BST film thickness on the performance of tunable interdigital capacitors grown by MBE*. Applied Physics Letters, 2017. **111**(26).
26. Salg, P., et al., *Atomically interface engineered micrometer-thick SrMoO₃ oxide electrodes for thin-film Ba_xSr_{1-x}TiO₃ ferroelectric varactors tunable at low voltages*. APL Materials, 2019. **7**(5).
27. Schmidt, M., *Abstimmbare Anpassnetzwerke auf Basis ferroelektrischer Varaktoren für Mobilfunkanwendungen*, in *PhD Thesis, Universität Erlangen-Nürnberg*. 2007, Technische Universität Darmstadt.
28. Razumov, S.V., et al., *Characterization of quality of Ba_xSr_{1-x}TiO₃ thin film by the commutation quality factor measured at microwaves*. Applied Physics Letters, 2002. **81**(9): p. 1675-1677.
29. Walk, D., et al., *Highly Accurate Analytic Modeling of Dispersive Field Distributions in MIM Capacitances With Electrodes Thinner Than Skin Depth*. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 2019. **67**(12): p. 4665-4673.
30. Walk, D., et al., *Characterization and Deembedding of Negative Series Inductance in On-Wafer Measurements of Thin-Film All-Oxide Varactors*. IEEE Microwave and Wireless Components Letters, 2019. **29**(3): p. 213-215.
31. He, J., C. Franchini, and J.M. Rondinelli, *Lithium Niobate-Type Oxides as Visible Light Photovoltaic Materials*. Chemistry of Materials, 2015. **28**(1): p. 25-29.
32. Liu, M., M.B. Johnston, and H.J. Snaith, *Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition*. Nature, 2013. **501**(7467): p. 395-8.
33. Zhou, Y., et al., *Strongly correlated perovskite fuel cells*. Nature, 2016. **534**(7606): p. 231-4.
34. Hsu, M.-F., et al., *Solid Oxide Fuel Cell Fabricated Using All-Perovskite Materials*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2006. **9**(4).
35. Chen, X., et al., *Spatially extended nature of resistive switching in perovskite oxide thin films*. Applied Physics Letters, 2006. **89**(6).
36. Ali Tombak, J.-P.M., Francisco Ayguavives, Zhang Jin, Gregory T. Stauff, Angus I. Kingon, Amir Mortazawi, *Tunable Barium Strontium Titanate Thin Film Capacitors for RF and Microwave Applications*. Ieee Microwave and Wireless Components Letters, 2002.
37. Ahmed, A., I.A. Goldthorpe, and A.K. Khandani, *Electrically tunable materials for microwave applications*. Applied Physics Reviews, 2015. **2**(1): p. 011302.
38. Rose, G., *De novis quibusdam fossilibus quae in montibus Uraliis inveniuntur*. 1839.
39. Bhalla, A.S., R.Y. Guo, and R. Roy, *The perovskite structure - a review of its role in ceramic science and technology*. Materials Research Innovations, 2000. **4**(1): p. 3-26.
40. Liu, X., R. Hong, and C. Tian, *Tolerance factor and the stability discussion of ABO₃-type ilmenite*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2008. **20**(4): p. 323-327.
41. Glazer, A.M., *Simple Ways of Determining Perovskite Structures*. Acta Crystallographica, 1975. **A31**: p. 756-762.
42. Glazer, A.M., *The classification of tilted octahedra in perovskites*. Acta Crystallographica, 1972. **B28**: p. 3384-3392.
43. Tiggelaar, R.M., et al., *Stability of thin platinum films implemented in high-temperature microdevices*. Sensors and Actuators A: Physical, 2009. **152**(1): p. 39-47.
44. Nagai, I., et al., *Highest conductivity oxide SrMoO₃ grown by a floating-zone method under ultralow oxygen partial pressure*. Applied Physics Letters, 2005. **87**(2).
45. Gooden, G.J.M.a.C.E., *Compound formation in the system Sr-Mo-O*. Materials research Laboratory, 1972.
46. Radetinac, A., et al., *Single-Crystalline CaMoO₃ and SrMoO₃ Films Grown by Pulsed Laser Deposition in a Reductive Atmosphere*. Applied Physics Express, 2010. **3**(7).

47. Hallaoui, A., et al., *Structural, vibrational and photoluminescence properties of $Sr_{1-x}Pb_xMoO_4$ solid solution synthesized by solid state reaction*. Materials Research Bulletin, 2016. **79**: p. 121-132.
48. B. Lindblom, E.R., *Solid State emf Measurements and Phase Studies in the System SrO/Mo/O in the temperature Range 1200-1600 K*. Acta Chemica Scandinavica Series a-Physical and Inorganic Chemistry, 1986. **40**: p. 452.
49. Radetinac, A., *Hochleitfähiges SrMoO₃: Vom Schichtwachstum zu Anwendungseignung*, in *PhD Thesis, Technische Universität Darmstadt*. 2016.
50. Alexandru, H.V., et al., *BST solid solutions, temperature evolution of the ferroelectric transitions*. Applied Surface Science, 2006. **253**(1): p. 354-357.
51. ICDD, *International Center for Diffraction Data, Card No. 00-005-0626 BaTiO₃*.
52. ICDD, *International Center for Diffraction Data, Card No. 00-005-0634 SrTiO₃*.
53. Neville, R.C., B. Hoeneisen, and C.A. Mead, *Permittivity of Strontium Titanate*. Journal of Applied Physics, 1972. **43**(5): p. 2124-2131.
54. Burns, G., *Temperature Dependent Polarisation Measurements in BaTiO₃*. Physics Letters, 1972. **43a**.
55. A.A. Sirenko, C.B., A. Golnik, A.M. Clark, J. Hao, W.Si and X.X. Xi, *Soft-mode hardening in SrTiO₃ thin films*. Nature, 2000. **404**: p. 373-376.
56. Zhou, C. and D.M. Newns, *Intrinsic dead layer effect and the performance of ferroelectric thin film capacitors*. Journal of Applied Physics, 1997. **82**(6): p. 3081-3088.
57. Basceri, C., et al., *The dielectric response as a function of temperature and film thickness of fiber-textured (Ba,Sr)TiO₃ thin films grown by chemical vapor deposition*. Journal of Applied Physics, 1997. **82**(5): p. 2497-2504.
58. Shaw, T.M., et al., *The effect of stress on the dielectric properties of barium strontium titanate thin films*. Applied Physics Letters, 1999. **75**(14): p. 2129-2131.
59. Douglas B. Chrisey, G.K.H., *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*. 1994: Wiley.
60. Rijnders, G.K.a.G., *In situ characterization of thin film growth*. 2011: Woodhead Publishing.
61. Rijnders, G., *Oxide heterostructures: Atoms on the move*. Nat Mater, 2014. **13**(9): p. 844-5.
62. P.J. Dobson, N.G.N., J.H. Neave and B.A. Joyce, *Temporal intensity variations in RHEED patterns during film growth of GaAs by MBE*. Vacuum, 1983. **33**: p. 593-596.
63. Eason, R., *Pulsed Laser Deposition Of Thin Films*. 2007: Wiley.
64. Peter W. Atkins, J.d.P., *Physikalische Chemie*. Vol. 4. Auflage. 2006: Wiley.
65. L. Spieß, G.T., R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung*. Vol. 2. Auflage. 2009: Springer.
66. Maul, M., et al., *Epitaxial CeO₂ buffer layers for YBa₂Cu₃O_{7-δ} films on sapphire*. Journal of Applied Physics, 1993. **74**(4): p. 2942-2944.
67. Yasaka, M., *X-ray thin-film measurement techniques*. The Rigaku Journal, 2010. **26**.
68. German, R.M., *1 - Thermodynamics of sintering*, in *Sintering of Advanced Materials*, Z.Z. Fang, Editor. 2010, Woodhead Publishing. p. 3-32.
69. Radetinac, A., *Hochleitfähiges SrMoO₃: Vom Schichtwachstum zur Anwendungseignung*. 2016.
70. Salg, P., *Interfaces in all-oxide thin-film varactors with highly-conducting SrMoO₃ electrodes for microwave applications*, in *PhD Thesis, Technische Universität Darmstadt*. 2020, Technische Universität Darmstadt.
71. Salg, P., et al., *Oxygen diffusion barriers for epitaxial thin-film heterostructures with highly conducting SrMoO₃ electrodes*. Journal of Applied Physics, 2020. **127**(6).
72. Zeinar, L., *Field Assisted Sintering of A₂B₂O₇ and AB'O₄ A = (Ca, Sr, Ba), B = (V, Nb, Ta), B' = (Cr, Mo, W)* in *Technische Universität Darmstadt*. 2016.
73. Lampa, C., *Improvement of the dielectric Barium Strontium Titanate target through doping*, in *Advanced Researched Lab, Technische Universität Darmstadt*. 2019.

74. ICDD, *International Center for Diffraction Data*, Card No. 01-083-6703 SrMoO_4 .
75. Jin, D.Z., X.M. Chen, and Z.C. Xu, *Influence of dispersed coarse grains on mechanical and piezoelectric properties in $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ ceramics*. *Materials Letters*, 2004. **58**(11): p. 1701-1705.
76. ICDD, *International Center for Diffraction Data*, Card No. 00-039-1395 BaSrTiO_3 .
77. Kim, W.J., et al., *Microwave dielectric properties of strained $(\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.6})\text{TiO}_3$ thin films*. *Journal of Applied Physics*, 2000. **88**(9): p. 5448-5451.
78. Voisin, C., et al., *Influence of Oxygen Substoichiometry on the Dielectric Properties of $\text{BaTiO}_{3-\delta}$ Nanoceramics Obtained by Spark Plasma Sintering*. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2013. **10**: p. E122-E133.
79. Radetinac, A., et al., *Growth and interface engineering in thin-film $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3/\text{SrMoO}_3$ heterostructures*. *Journal of Crystal Growth*, 2017. **463**: p. 134-138.
80. Kaur, N., et al., *Influence of La doping on elastic and thermodynamic properties of SrMoO_3* . *Journal of Alloys and Compounds*, 2011. **509**(20): p. 6077-6082.
81. Yu Liu, A.S.N., Erich G. Erker, Padmini Periaswamy, Troy R. Taylor, James Speck, and Robert A. York, *BaSrTiO_3 Interdigitated Capacitors for Distributed Phase Shifter Applications*. *IEEE MICROWAVE AND GUIDED WAVE LETTERS*, 2000.
82. Irina B. Vendik, O.G.V., Erik L. Kollberg, *Commutation Quality Factor of Two-State Switchable Devices*. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, 2000. **48**.
83. Yamamoto, T.O.K.S.T., *Defects and transport in complex oxide thin films*. *Journal of Applied Physics*, 2007. **103**.
84. Han Wei, L.B., J. Helmbold, G. Borchardt, V. Kempter, G. Lilienkamp, W. Maus-Friedrichs, *Study of SrO segregation on SrTiO_3 (100) Surfaces*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001. **21**: p. 1677-1680.
85. V. Young, T.O., *XPS studies on strontium compounds*. *Applications of Surface Science*, 1985. **20**: p. 228-248.
86. Chang, W., et al., *Influence of strain on microwave dielectric properties of $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ thin films*. *Journal of Applied Physics*, 2000. **87**(6): p. 3044-3049.
87. Hyun, S. and K. Char, *Effects of strain on the dielectric properties of tunable dielectric SrTiO_3 thin films*. *Applied Physics Letters*, 2001. **79**(2): p. 254-256.
88. Park, B.H., et al., *Effects of very thin strain layers on dielectric properties of epitaxial $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ films*. *Applied Physics Letters*, 2001. **78**(4): p. 533-535.
89. Zeinar, L., et al., *Matching conflicting oxidation conditions and strain accommodation in perovskite thin-film ferroelectric varactors*. *Journal of Applied Physics*, 2020. **128**.
90. Kamel, M., et al., *Acoustoelastic effect of textured $(\text{Ba},\text{Sr})\text{TiO}_3$ thin films under an initial mechanical stress*. *Journal of Applied Physics*, 2015. **118**(22).
91. Devonshire, A.F., *CIX. Theory of barium titanate—Part II*. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1951. **42**(333): p. 1065-1079.
92. Devonshire, A.F., *Theory of ferroelectrics*. *Advances in Physics*, 1954. **3**(10): p. 85-130.
93. Devonshire, A.F., *XCVI. Theory of barium titanate*. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1949. **40**(309): p. 1040-1063.
94. Vidya, S., et al., *Optical and dielectric properties of SrMoO_4 powders prepared by the combustion synthesis method*. *Advances in materials Research*, 2012. **1**(3): p. 191-204.
95. Vorobiev, A., et al., *Microwave loss mechanisms in $\text{Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{TiO}_3$ thin film varactors*. *Journal of Applied Physics*, 2004. **96**(8): p. 4642-4649.
96. N.F. Mott, R.W.G., *Electronic processes in ionic crystals*. Dover Publications. 1964.
97. Rose, A., *Space-Charge-Limited Currents in Solids*. *Physical Review*, 1955. **97**(6): p. 1538-1544.
98. Frenkel, J., *On Pre-Breakdown Phenomena in Insulators and Electronic Semi-Conductors*. *Physical Review*, 1938. **54**(8): p. 647-648.
99. P. N. Murgatroyd, H.H.W., *Theory of space-charge-limited current enhanced by Frenkel effect*. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 1969. **3**.

100. Nagaraj, B., et al., *(Ba,Sr)TiO₃ thin films with conducting perovskite electrodes for dynamic random access memory applications*. Applied Physics Letters, 1999. **74**(21): p. 3194-3196.
101. Simmons, J.G., *Richardson-Schottky Effect in Solids*. Physical Review Letters, 1965. **15**(25): p. 967-968.
102. M. Dawber, K.M.R., J. F. Scott, *Physics of thin-film ferroelectric oxides*. Review of modern Physics, 2005. **77**.
103. Scott, J.F., *Ferroelectric Memories*. Advanced Microelectronics. 2011: Springer.
104. Zafar, S., et al., *The electronic conduction mechanism in barium strontium titanate thin films*. Applied Physics Letters, 1998. **73**(24): p. 3533-3535.
105. Feil, W.A. and B.W. Wessels, *Defect structure of strontium titanate thin films*. Journal of Applied Physics, 1993. **74**(6): p. 3927-3931.
106. Schafranek, R., et al., *Barrier height at (Ba,Sr)TiO₃/Pt interfaces studied by photoemission*. Physical Review B, 2008. **77**(19).
107. Kim, W.J., et al., *Microwave properties of tetragonally distorted (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ thin films*. Applied Physics Letters, 2000. **76**(9): p. 1185-1187.
108. S. Stemmer, S.K.S., N.D. Browning, C. Basceri and A.I. Kingon, *Grain Boundaries in Barium Strontium Titanate Thin Films: Structure, Chemistry and Influence on electronic Properties*. Interface Science, 2000. **8**.
109. Shintaro Yamamichi, H.Y., Toshiyuki Sakuma, Yoichi Miyasaka, *(Ba+Sr)/Ti ratio dependence of the dielectric properties for (Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ thin films prepared by ion beam sputtering*. Applied Physics Letters, 1994. **64**.
110. Schafranek, R.G., *Kathodenzerstäubte (Ba,Sr)TiO₃-Dünnschichten für steuerbare Mikrowellenkomponenten*, in Technische Universität Darmstadt. 2009, Technische Universität Darmstadt.
111. Im, J., et al., *Composition-control of magnetron-sputter-deposited (Ba_xSr_{1-x})Ti_{1+y}O_{3+z} thin films for voltage tunable devices*. Applied Physics Letters, 2000. **76**(5): p. 625-627.
112. Lampa, C., *Influence of the Titanium Concentration on the Electrical Properties of Barium Strontium Titanate Tunable Capacitors*, in Master Thesis, Technische Universität Darmstadt. 2019.

Liste der Publikationen

- *Atomically interface engineered micrometer-thick SrMoO₃ oxide electrodes for thin-film Ba_xSr_{1-x}TiO₃ ferroelectric varactors tunable at low voltages*
Patrick Salg, Dominik Walk, **Lukas Zeinar**, Aldin Radetinac, Leopoldo Molina-Luna, Alexander Zintler, Rolf Jakoby, Holger Maune, Philipp Komissinskiy und Lambert Alff
Veröffentlicht in APL Materials **7**, 051107 (2019)
- *Matching conflicting oxidation conditions and strain accommodation in perovskite epitaxial thin-film ferroelectric varactors*
Lukas Zeinar, Patrick Salg, Dominik Walk, Stefan Petzold, Alexey Arzumanov, Rolf Jakoby, Holger Maune, Lambert Alff und Philipp Komissinskiy
- *Oxygen diffusion barriers for epitaxial thin-film heterostructures with highly conducting SrMoO₃ electrodes*
Patrick Salg, **Lukas Zeinar**, Aldin Radetinac, Dominik Walk, Holger Maune, Rolf Jakoby, Lambert Alff und Philipp Komissinskiy
Veröffentlicht in Journal of Applied Physics **127**, 065302 (2020)
- *Characterization and Modeling of Epitaxially Grown BST on a Conducting Oxide Electrode*
Dominik Walk, Patrick Salg, Daniel Kienemund, Aldin Radetinac, **Lukas Zeinar**, Christian Schuster, Philipp Komissinskiy, Lambert Alff, Rolf Jakoby and Holger Maune
Veröffentlicht in 2018 48th European Microwave Conference (EuMC), 563 – 566 (2018)
- *Characterization and Deembedding of Negative Series Inductance in On-Wafer Measurements of Thin-Film All-Oxide Varactors*
Dominik Walk, Daniel Kienemund, **Lukas Zeinar**, Patrick Salg, Aldin Radetinac, Philipp Komissinskiy, Lambert Alff, Rolf Jakoby and Holger Maune
Veröffentlicht in IEEE Microwave and Wireless Components Letters **29**, 213 – 215 (2019)
- *All-Oxide Thin Film Varactor: From Test Structure to SMD Component*
Dominik Walk, Daniel Kienemund, Patrick Salg, **Lukas Zeinar**, Aldin Radetinac, Philipp Komissinskiy, Lambert Alff, Rolf Jakoby and Holger Maune
Veröffentlicht in 2019 48th European Microwave Conference (EuMC), 184 – 187 (2019)
- *Highly Accurate Analytic Modeling of Dispersive Field Distributions in MIM Capacitances With Electrodes Thinner than Skin Depth*
Dominik Walk, Daniel Kienemund, Patrick Salg, **Lukas Zeinar**, Aldin Radetinac, Leopoldo Molina-Luna, Philipp Komissinskiy, Lambert Alff, Rolf Jakoby and Holger Maune
Veröffentlicht in IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques **67**, 4665–4673 (2019)

Liste der Konferenzbeiträge

- *Effect of cation stoichiometry on electric properties of thin-film varactors with $Ba_xSr_{(1-x)}TiO_3$ tunable dielectric and highly conducting $SrMoO_3$ electrodes*
Lukas Zeinar, Patrick Salg, Aldin Radetinac, Dominik Walk, Holger Maune, Rolf Jacoby, Philipp Komissinskiy and Lambert Alff
DPG Frühjahrstagung 2018, Berlin, Deutschland, 11. Bis 16. März 2018
- *Influence of Ti-stoichiometry on electrical and crystal propertoos of BST Varactors*
Lukas Zeinar, Patrick Salg, Dominik Walk, Aldin Radetinac, Holger Maune, Rolf Jakoby, Philipp Komissinskiy and Lambert Alff
International Workshop on Oxide Electronics 2018, Les Diablerets, Switzerland, 1. – 3. Oktober 2018.
- *Influence of Ti-stoichiometry on electrical and crystal propertoos of BST Varactors*
Lukas Zeinar
GraFox Summer School on Oxide Semiconductors for Smart Electronic Devices 2019, Menaggio, Italien 03. Bis 09. Juni 2019

Liste der betreuten Abschlussarbeiten und Praktika

- *Influence of the Titanium Concentration on the Electrical Properties of Barium Strontium Titanate Tunable Capacitors*,
Christian Lampa, Master Thesis, Technische Universität Darmstadt. 2019.
- *Improvement of the dielectric Barium Strontium Titanate target through doping*, in
Christian Lampa, Advanced Researched Lab, Technische Universität Darmstadt. 2019.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen, um mich bei allen zu bedanken, die bei der Entstehung dieser Promotion aktiv oder passiv mitgewirkt haben.

Zuerst gilt mein Dank Herrn Prof. Lambert Alff, für die Möglichkeit der Promotion im Fachgebiet der Dünnen Schichten.

Mein weiterer Dank gebührt Herrn Dr.-Ing. Holger Maune, der sich bereit erklärt hat, die Position des Zweitgutachters und –prüfers zu übernehmen.

Herrn Prof. Wolfgang Donner und Herrn Prof. Wolfgang Ensinger möchte ich für das Vervollständigen der Prüfungskommission danken.

Herrn Dr. Philipp Komissinskiy danke ich für die Unterstützung während meiner Arbeit, speziell für das Beharren auf den wissenschaftlichen Grundsätzen.

Ein besonderer Dank gebührt der mechanischen und elektronischen Werkstatt, die immer hilfsbereit sind und bei allen technischen Problemen sofort mit Lösungen bereit stehen. Hervorzuheben ist dabei Herr Michael Weber, der diese Promotion durch die wiederholte Wiederbelebung unseres alten Lasers mehrfach gerettet hat.

Herrn Jürgen Schreeck und Frau Gabi Haindl danke ich für die Unterstützung sowohl im technischen Bereich aber auch in Bezug auf IT-Probleme. Und allen Mitgliedern des ALOVA Varaktorprojekts, speziell Herrn Prof. Dr. Rolf Jakoby und Herrn Dr.-Ing. Holger Maune für die Unterstützung. Herrn Dominik Walk, der herausragende Arbeit bei der Mikrowellencharakterisierung der Proben, aber auch bei der Entwicklung des Probendesigns geleistet hat, sowie die Geduld aufgebracht hat mir immer wieder elektrotechnische Grundlagen näher zu bringen, auch wenn das bei mir manchmal schwierig war. Herrn Dr. Alexey Arzumanov für das Ionenstrahlätzen und allen weiteren Mitarbeitern, die bei den elektrotechnischen und materialwissenschaftlichen Diskussionen mitgewirkt haben.

Ein großer Dank gebührt Herrn Patrick Salg, der mir im Verlauf meiner Zeit in der ATFT-Gruppe ein sehr guter Freund geworden ist, für die oft hitzigen Diskussionen, ob wissenschaftlich relevant oder privater Natur. Und dafür, dass er mit meinen Launen oft gut umgehen kann und mich regelmäßig auf den Boden der Tatsachen zurückholt und mir immer mit Rat und Tat zur Seite steht! Allen weiteren Mitarbeitern und Doktoranden der ATFT-Gruppe, speziell dem Büro 178 und allen die im Verlauf meiner Promotion ihren Arbeitsplatz hier hatten. Darunter speziell Dr. Stefan Petzold, Dr. Dominik Gölden, Dr. Shalini Sharma, Dr. Vikas Shabadi, Thorsten Schneider, Nils Schäfer.

Ein Besonderer Dank geht auch an meinen Frühaufsteher Kollegen Philipp Kehne, der mit die Kaffeepausen immer mit Schmankerln aus seinem Leben versüßt hat. Außerdem an Stephan Wollstadt, mit dem ich zusammen durch die Höhen und Tiefen der Promotion gewandert bin. Zuletzt möchte ich mich bei allen weiteren Freunden und Verwandten sowie meinen Eltern bedanken, die mich während meiner Schul-, Studien und Promotionszeit begleitet haben.